N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

# THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Jean-Pierre LE ROUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse:

## PHOTOOXYDATION : ENDOPEROXYDES 1-4 et ENDOPEROXYDES 1-2

soutenue le 27 Janvier 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. H. NORMANT, Président
J. LEVISALLES, J. J. BASSELIER, Examinateurs
J. RIGAUDY, Invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

# THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Jean-Pierre LE ROUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse:

## PHOTOOXYDATION : ENDOPEROXYDES 1-4 et ENDOPEROXYDES 1-2

soutenue le Janvier 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. H. NORMANT, Président
J. LEVISALLES, J. J. BASSELIER, Examinateurs
J. RIGAUDY, Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique de l'E.S.P.C.I. grace à l'obligeance de Monsieur le Professeur Jean RIGAUDY qui a bien voulu m'y accueillir. Je tiens à l'en remercier ainsi que du soutien moral et matériel qu'il m'a apporté.

Il m'est agréable aussi d'adresser mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur H. NORMANT, Membre de l'Institut, qui me fait l'honneur de présider le Jury de cette Thèse, et à Monsieur le Professeur J. LEVISALLES qui a bien voulu siéger dans ce Jury.

Qu'il me soit permis de témoigner ici de la profonde reconnaissance que j'éprouve envers le Professeur J.J. BASSELIER sous la direction duquel ce travail a été effectué. Grace à sa haute compétence scientifique et ses grandes qualités humaines, il a su faire régner au sein de son équipe, une atmosphère d'enthousiasme et de franche cordialité, qui rend le travail agréable, malgré un cadre somme toute peu riant.

Enfin, je ne saurais oublier la sympathie et l'amitié que j'ai trouvées auprès de mes camarades, ni l'aide effective qu'ils m'ont souvent prétée. Je les en remercie bien sincèrement.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550026_0014

# INTRODUCTION

Si ce n'est que récemment (1, 2) qu'il a été reconnu que l'agent actif dans la réaction de photooxydation était l'oxygène excité dans un état singulet (Fig.I), les propriétés de ce réactif particulier avaient été étudiées bien avant au Laboratoire (cf.(3) pour une revue générale). Et bien évidemment, parallèlement à ces recherches sur

$$^1S \xrightarrow{h\nu} {}^1S^* \rightsquigarrow {}^3S^*$$

$$^3S^* + {}^3O_2 \longrightarrow {}^1S + {}^1O_2{}^*$$

$$^1O_2 + A \longrightarrow AO_2$$

S = sensibilisateur (Bleu de méthylène, Eosine, etc...)

A = accepteur (oléfines, diènes, aromatiques , etc....)

Fig.I

la photooxydation, avait été entreprise l'étude des propriétés chimiques et photochimiques des photooxydes correspondants (3).

L'objet premier de nos propres recherches était l'examen des propriétés des photooxydes de cyclopentadiènes et fulvènes phénylés. L'étude de cette dernière série nous ayant permis d'isoler un endoperoxyde 1-2 stable, nous avons été tout naturellement amenés à reprendre l'étude de la photooxydation des oléfines, qui était supposée procéder de la formation intermédiaire de tels peroxydes. C'est donc, dans l'ordre :

- Chapitre I : Réarrangements thermiques et photochimiques de photooxydes de cyclopentadiènes polyphénylés.
- Chapitre II : Réarrangements du photooxyde de pentaphénylfulvène.
- Chapitre III: Photooxydation de méthylènedihydrofurannes polyphénylés.

que sera présenté l'exposé détaillé des résultats qui vont être résumés ci-dessous.

Lors d'une tentative récente (4) de rationalisation de la réaction de photooxydation et de la déconcertante variété des comportements chimiques et photochimiques des photooxydes 1-4, Kearns proposait les processus réactionnels schématiquement représentés Fig. II. Les considérations énergétiques qu'il utilisait étaient celles de la symétrie des orbitales moléculaires, associées aux données thermodynamiques actuellement disponibles.

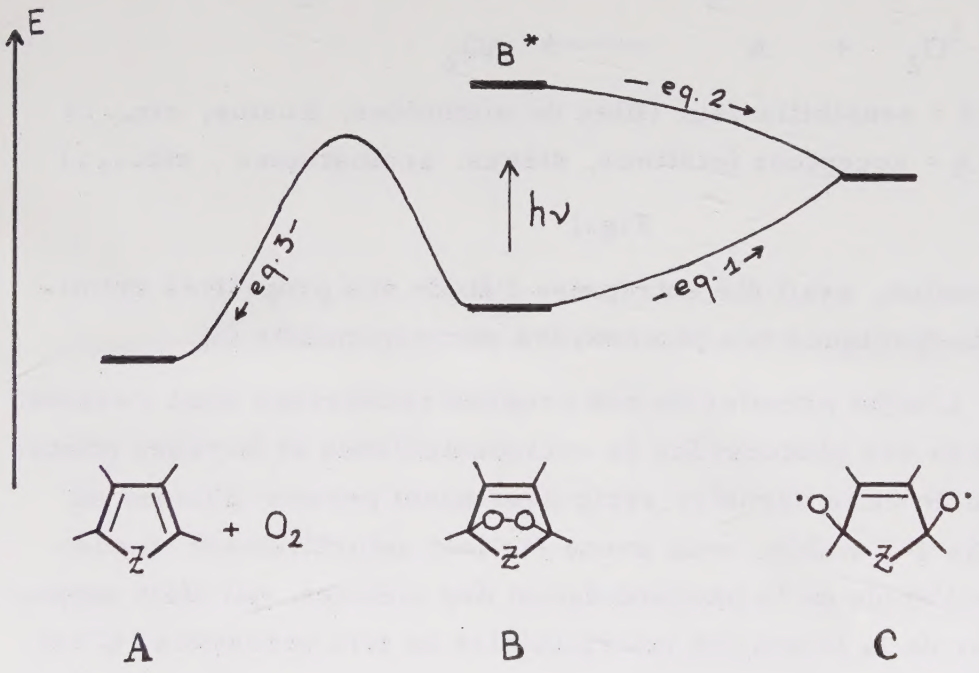



fig. 2

Selon cet auteur, l'action de la chaleur (eq. 1) et de la lumière (eq. 2) sur le photooxyde B sont susceptibles de provoquer l'homolyse de la liaison fragile entre les deux atomes d'oxygène pour conduire au diradical C. Par ailleurs, sous l'action de la chaleur, le photooxyde B peut se dissocier en diène A et oxygène moléculaire (eq. 3) ce dernier processus concurrençant la formation de C (eq. 1) en fonction croissante de l'énergie de

résonance du diène A.

En fait, ce schéma doit être nuancé pour tenir compte des effets des substituants portés par le squelette carboné et des effets de solvants, qui modifient sensiblement les données thermodynamiques.

En outre, il se trouve pour partie en contradiction avec certains des résultats obtenus dans l'étude des photooxydes cyclopentadiéniques. En effet, alors que par irradiation le peroxyde de pentaphénylcyclopentadiène I s'isomérise en bis-époxyde II, au chauffage, il subit d'autres types de réarrangements (Fig. III). Si l'hypothèse de l'intervention d'un intermédiaire diradicalaire III rend bien compte des réarrangements thermiques du peroxyde I, comme nous le verrons par la suite, il faut en revanche envisager un autre mécanisme pour le réarrangement photochimique, puisqu'aussi bien l'action de la chaleur et de la lumière sur I conduisent à des composés différents. Les hauts rendements de la photoisomérisation des endoperoxydes en bis-époxydes et sa généralité laissent à penser qu'elle peut être aussi envisagée comme étant une réaction d'addition concertée $\pi_{\Delta}^2 + \sigma_{\Delta}^2$ .

Les peroxydes sont connus pour subir au chauffage une homolyse de la liaison O-O. Dans le cas des photooxydes de cyclopentadiènes cette homolyse conduit aux diradicaux de types III (Fig. III), dont l'évolution ultérieure semble être conditionnée par la substitution du carbone méthénique. C'est ainsi que le photooxyde de tétraphénylcyclopentadiène IV fournit intégralement le bis-époxyde correspondant V au chauffage. Mais lorsque le carbone 1 est substitué par un reste phényle (cas de I) susceptible de stabiliser un radical libre, la liaison $C_1$-$C_2$ subit à son tour une homolyse et les types d'évolution observés sont ceux de la Fig. III.

Le rôle joué par les substituants portés par le carbone 1 a été confirmé par l'étude des réarrangements thermiques et photo-

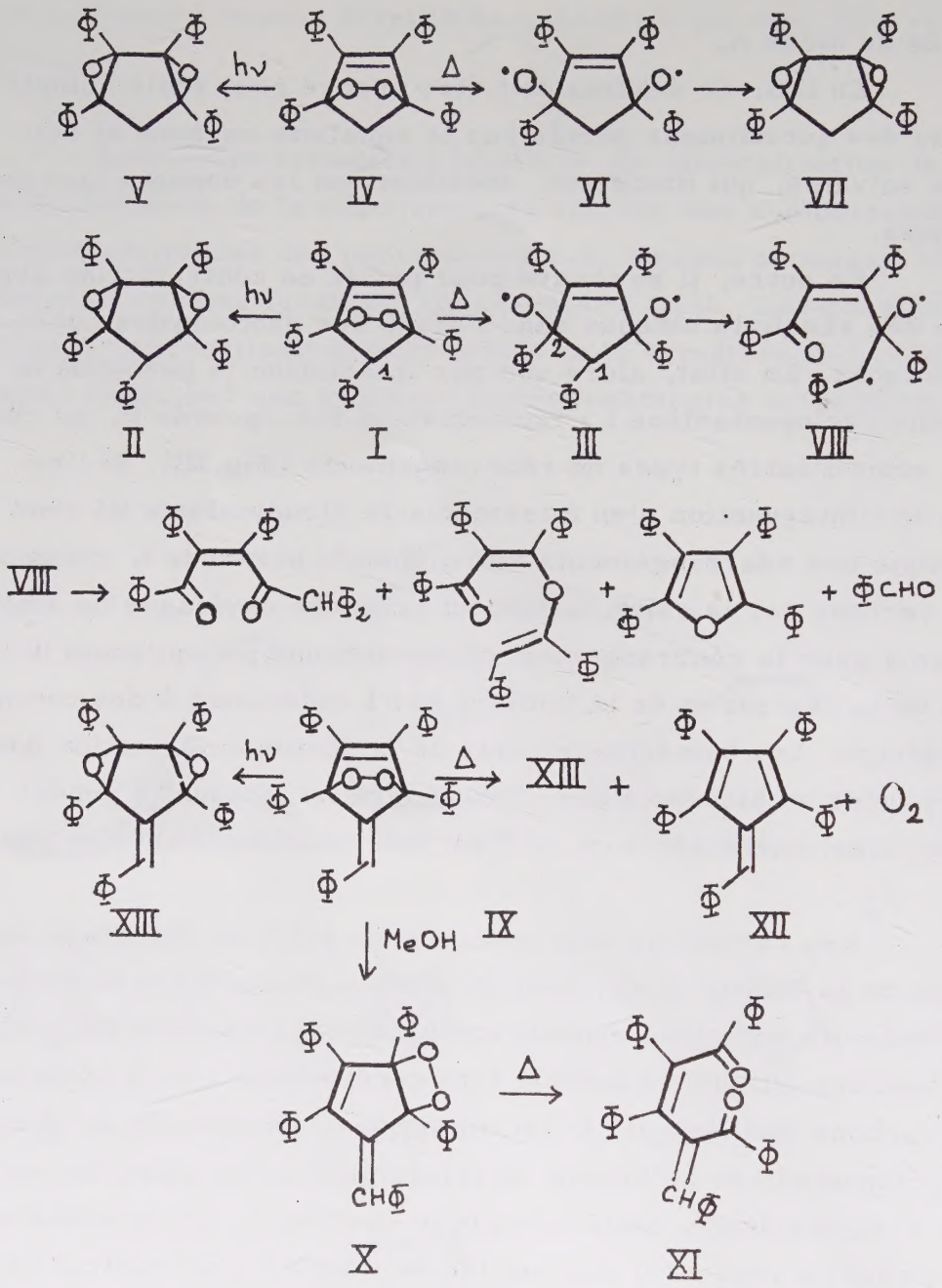



fig. 3

chimiques des deux endoperoxydes de cyclopentadiènes où le carbone $C_1$ est substitué par le reste éthyle et par les restes phényle et méthyle.

Quant à la compétition entre les deux processus thermiques eq. 1 et eq. 3 (Fig. II) nous ne l'avons constaté que dans le cas du photooxyde IX de pentaphénylfulvène. Etant donné que les fulvènes possèdent une énergie de résonance supérieure à celle des cyclopentadiènes, ce résultat est en accord avec les considérations de Kearns rappelées plus haut.

Dans le cas du peroxyde IX, nous avons constaté un autre type d'évolution, sous l'action des agents protiques. Il s'agit de l'isomérisation rapide dès la température ordinaire (donc avec une faible énergie d activation) de IX en l'endoperoxyde 1-2 X par une réaction que nous avons été amenés à considérer de type concerté $\pi_s^2 + \sigma_a^2$. Le dioxétanne X conduit sous l'action de la chaleur à la dicétone XI, cette scission s'accompagnant, comme la théorie le laissait prévoir (4), d'une émission de lumière.

Dans la Figure IV sontrassemblés les types de transformations

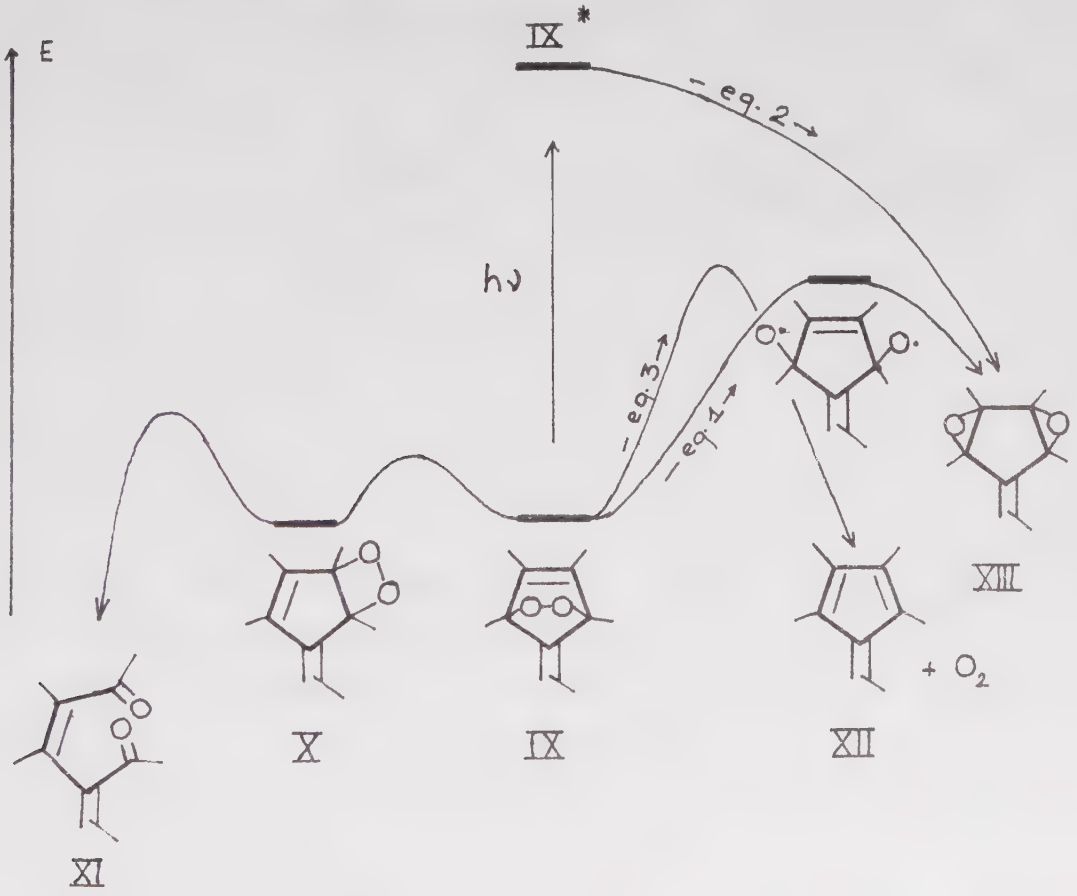
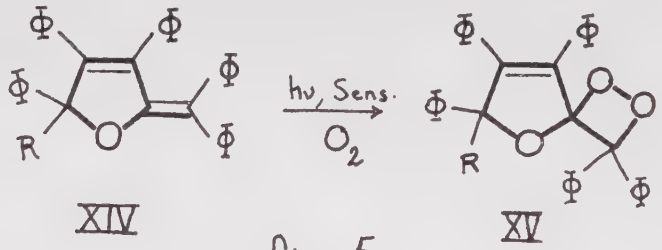



fig. 4

observées dans le cas du photooxyde de pentaphénylfulvène. Les énergies d'activation des différentes réactions y sont représentées de manière qualitative en tenant compte pour ce qui est des réactions eq. 1 et eq. 3 des proportions des composés XII et XIII effectivement obtenus et pour ce qui est de l'ouverture de X en XI, de sa relative facilité.

L'obtention effective d'un dioxétanne, outre le fait qu'elle justifiait l'hypothèse, maintes fois formulée, de l'intervention de tels peroxydes lors de transformations de peroxydes 1-4, laissait également entrevoir la possibilité d'isoler ces composés lors de la photooxydation des oléfines.

C'est ce que nous avons réalisé en nous adressant au cas, a priori très favorable, des méthylène -dihydrofuranes XIV (Fig. V) dont la photooxydation a conduit aux dioxétannes XV. Depuis lors, des observations analogues ont été faites dans le cas d'autres oléfines riches en électrons (5, 6) et en particulier au Laboratoire (7) où cette réaction a fourni une facile démonstration de structure de bicyclooxahexènes.




XIV XV

fig. 5

Bibliographie

(1) C.S. FOOTE et S. WEXLER, J.A.C.S., 86, p. 3879 (1964)

(2) E.J. COREY et W.C. TAYLOR, J.A.C.S., 86, p. 3881 (1964)

(3) J. RIGAUDY, Journal Officiel de l'Union de Chimie Pure et Appliquée, 16, p. 169 (1968).

(4) D.R. KEARNS et A.U. KHAN, Photochem. et Photobiol., 10, p. 193 (1969).

(5) S. MAZUR et C. FOOTE, J.A.C.S., 92, p. 3225, (1970)

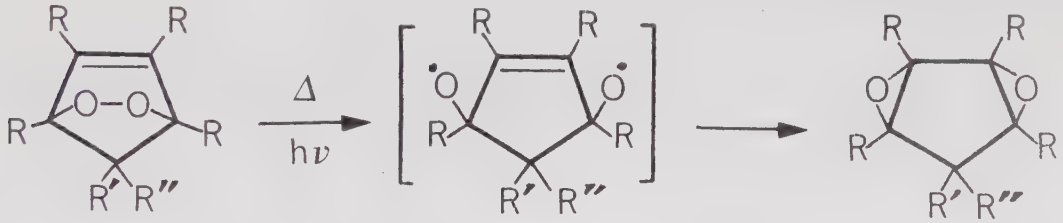
(6) P.D. BARTLETT, A.P. SCHAAP, J.A.C.S., 92, p. 3223 (1970)

(7) J.P. LE ROUX et P.L. DESBENE, Travaux non publiés.

# CHAPITRE I

## I - INTRODUCTION

Il a été envisagé (1) que l'action de la chaleur ou de la lumière sur les endoperoxydes A des dérivés cyclopentadiéniques provoquerait dans un premier temps la rupture homolytique de la liaison fragile (E ≃35 Kcal./mole) existant entre les deux atomes d'oxygène. Les diradicaux dialcoxy B ainsi formés évolueraient ensuite vers les bis-époxydes C.




A B C

Or, si l'endoperoxyde du tétraphénylcyclopentadiène (R=$C_6H_5$, R'=R''=H) fournit également, au chauffage et à l'irradiation, le bis-époxyde correspondant (2), nous avons pu constater qu'il n'en est pas de même pour l'endoperoxyde du pentaphénylcyclopentadiène (R=R'=$C_6H_5$, R''=H). En effet, cet endoperoxyde s'isomérise photochimiquement en bis-époxyde mais connait thermiquement d'autres types de réarrangements. Ce résultat laissait supposer que, dans ce cas du moins, la réaction photochimique et la réaction thermique ne procédaient pas du même mécanisme.

La différence de comportement entre les endoperoxydes de tétraphénylcyclopentadiène et de pentaphénylcyclopentadiène tenant vraisemblablement à la différence de substitution du carbone méthénique,

nous avons été amenés à examiner la réactivité des endoperoxydes d'éthyl-tétraphénylcyclopentadiène (R=Φ, R'=Et, R''=H) et de méthylpentaphényl-cyclopentadiène (R=R'=Φ, R''=$CH_3$), vis à vis de la chaleur et de la lumière.

Nous commencerons par exposer l'ensemble des observations expérimentales et les démontrations de structure des composés nouveaux et nous présenterons ensuite une discussion de l'ensemble des résultats.

## II - REARRANGEMENTS THERMIQUES DU PHOTOOXYDE DE PENTAPHENYLCYCLOPENTADIENE.

### A - RESULTATS

Par chauffage à sec ou en solvant, l'endoperoxyde 1 du pentaphénylcyclopentadiène (3) conduit à des mélanges complexes d'où nous avons pu isoler par chromatographie sur couche mince, la dicétone 2, le céto-éther 3 et, comme l'avait déjà noté Aubry (3), le tétraphényl-furanne 4 (Fig. I).

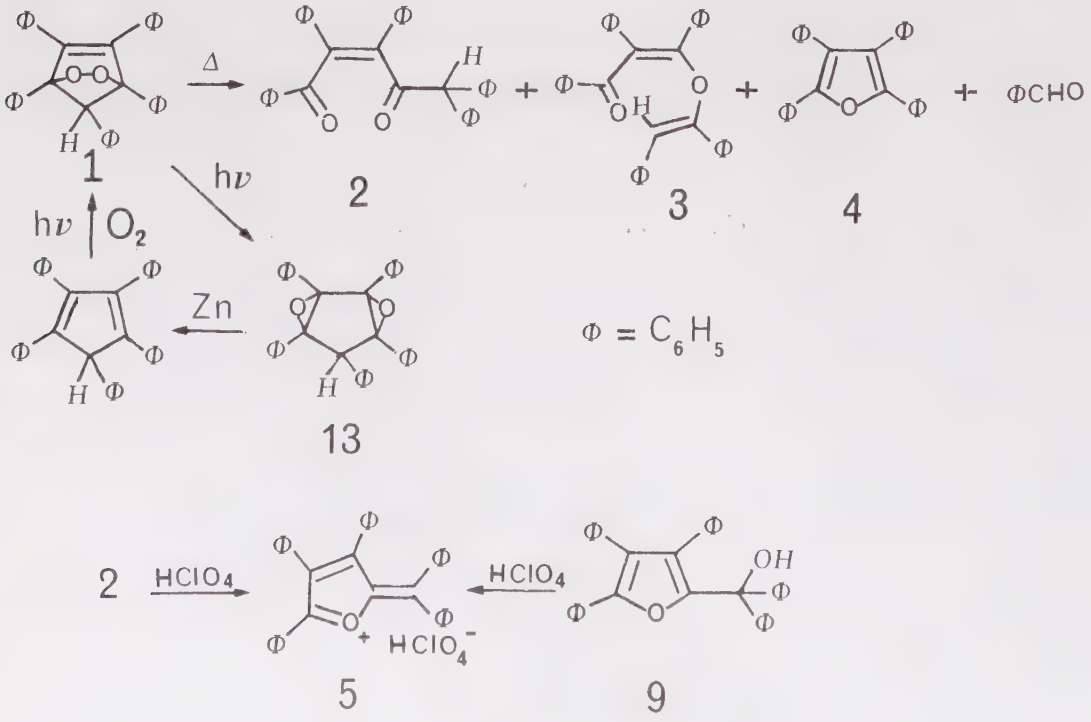



fig.1

Les proportions respectives de ces trois composés varient légèrement suivant le solvant où est effectué le chauffage, sans qu'une explication satisfaisante ait pu être trouvée à ce résultat. Ainsi, après un court chauffage de 1 au reflux du nitrométhane, obtient-on 45% de 2, 12% de 3, 10% de 4 contre 9% de 2, 35% de 3, 20% de 4 quand le chauffage est effectué au reflux du toluène.

Il est à signaler que la dicétone 2 se transforme lentement dans les conditions de chauffage utilisées en composés lactoniques qui n'ont pas été étudiés.

## B - STRUCTURE DES PRODUITS NOUVEAUX.

Des trois composés isolés après le chauffage de 1, seul le tétraphényl-furanne 4 était connu.

La dicétone 2, isomère du photooxyde 1 d'après son analyse centésimale, présente en I. R. deux bandes à 1680 $cm^{-1}$ et 1650 $cm^{-1}$ attribuables respectivement à une fonction cétone $\alpha$-$\beta$ insaturée et à un groupement benzoyle $\alpha$-$\beta$ insaturé. Son spectre de RMN montre la présence d'un hydrogène tertiaire ( $\delta$ = 5, 2) et de deux protons aromatiques apparaissant à champ faible ($\delta \simeq 8$) (protons aromatiques en ortho du groupement benzoyle).

Le composé dicétonique offre, en outre, la particularité de se transformer en un perchlorate carmin foncé par action de l'acide perchlorique dans le T. H. F.. Nous avons pu identifier (cf. Fig. I) ce sel au perchlorate de pentaphényloxoniafulvène 5 dont un échantillon authentique a été préparé par action de l'acide perchlorique sur l'alcool furannique 9 selon la technique décrite par Dilthey (4).

Ces données incitaient à proposer la structure dicétonique pour le composé 2, ce que nous avons confirmé par la synthèse indépendante représentée sur la Figure II.

Le furanne 6, déjà connu (5) et préparé par réduction de l'alcool furannique 9 a été soumis à une photooxydation sensibilisée au bleu de méthylène dans le mélange benzène - méthanol. Dans ces conditions, on obtient, non pas l'endoperoxyde 1-4 (cf. Fig. II) mais, selon

une réaction classique dans cettesérie (6), un méthoxy-hydroperoxyde, qui en dérive par méthanolyse. A ce composé nous pouvons, en fonction des données analytiques etspectroscopiques. attribuer la structure 7, sans pouvoir en revanche préciser auquel des stéréoisomères cis ou trans des isomères 7a ou 7b nous avons affaire. Par action de la triphénylphosphine, cet hydroperoxyde 7 fournit le composé recherché 2, dont la structure est ainsi établie et qui dérive de l'hydrolyse de l'un quelconque des intermédiaires cétaliques 8.

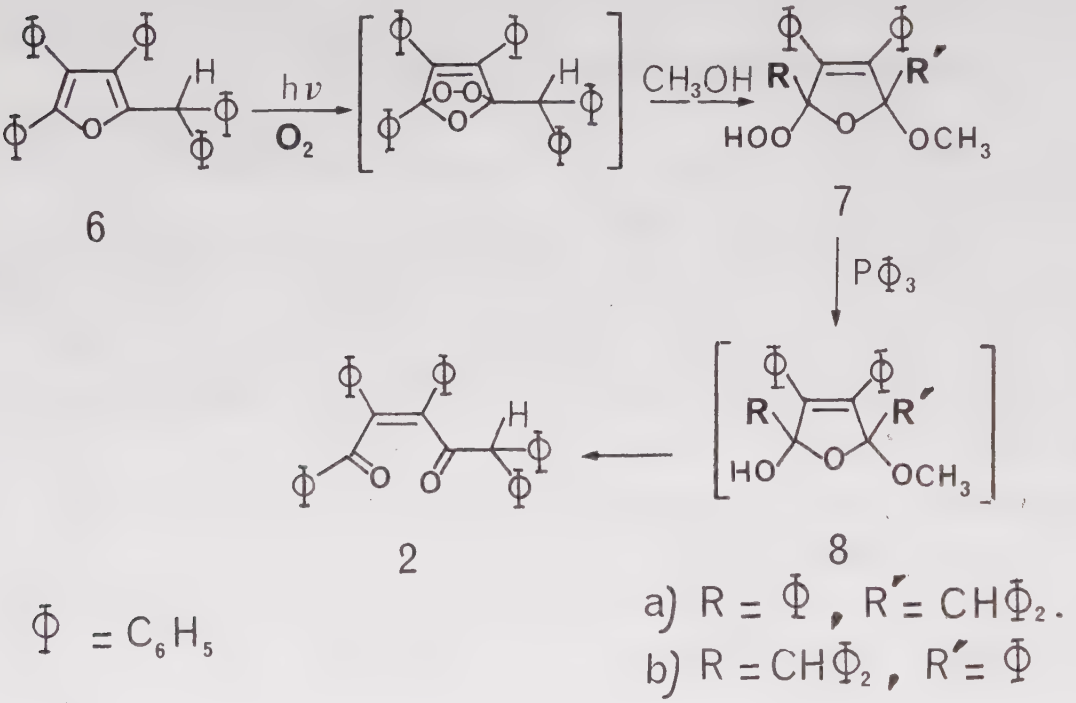



fig. 2

Le chauffage du photooxyde 1 fournit un autre composé isomère auquel a été attribuée la structure du céto-éther 3.

La RMN montre la présence dans la molécule d'un proton vinylique ( $\delta$ =6, 1) et de deux protons aromatiques à champ faible attribuables aux deux protons en ortho d'un groupement benzoyle, et l'I. R. montre la présence d'un benzoyle $\alpha$-$\beta$ insaturé (1660 $cm^{-1}$) et d'une fonction éther d'énol (bande peu intense à 1640 $cm^{-1}$).

Par ailleurs, l'oxydation de ce composé par $MnO_4K$ dans l'acétone conduit à un mélange de benzile et d'acide benzoïque, sans que l'on puisse tirer de renseignements des proportions respectives de ces deux produits puisque le benzile se transforme en acide benzoïque dans les conditions d'oxydation utilisées.

C'est une dégradation réductrice qui a confirmé la structure 3. En effet, la réduction de ce composé par $BH_4Li$ dans l'éther conduit au carbinol 10 (fig. III) dont la structure a été établie sur le vu de ses propriétés spectroscopiques (cf Partie Expérimentale) et par son hydrolyse acide en le mélange équimoléculaire de désoxybenzoïne 11 et de benzylidène désoxybenzoïne 12. Le dosage de ce mélange a été effectué par comparaison avec un mélange équimoléculaire d'échantillons authentiques

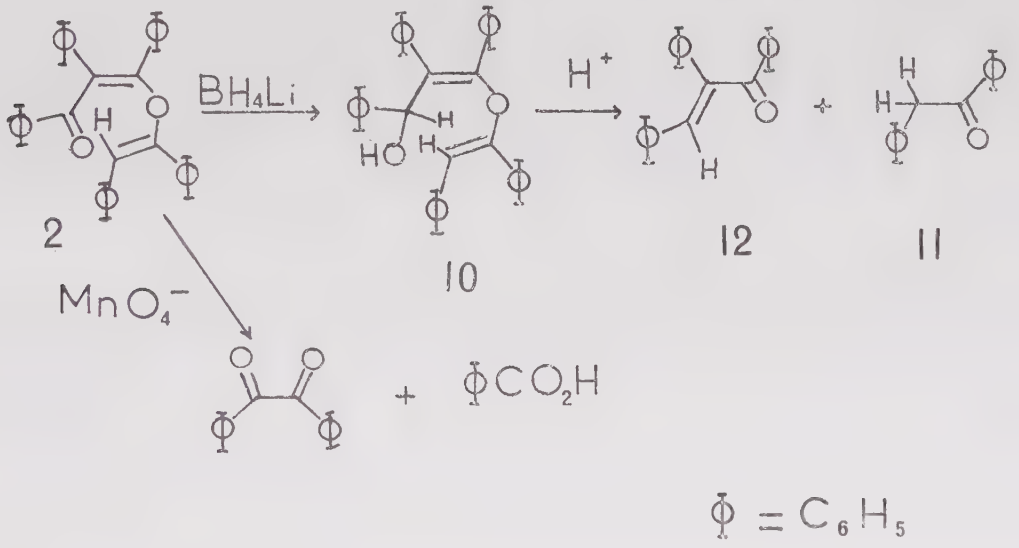



fig. 3

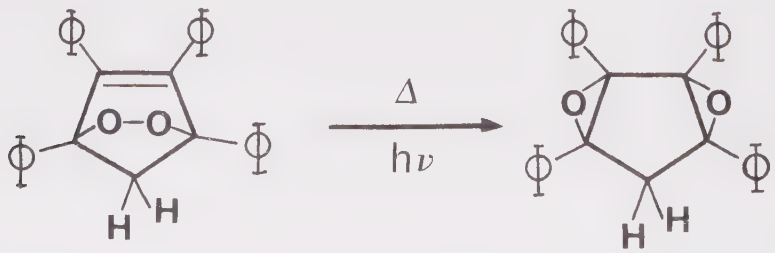
de 11 et 12 par spectroscopie I. R. d'une part et par RMN d'autre part.

## C - DISCUSSION

Comme il a déjà été mentionné, le type essentiel de réarrangement thermique des endoperoxydes des hydrocarbures cyclopentadiéniques ou fulvéniques était leur isomérisation en bis-époxydes. On pouvait, à la suite de ces observations, se demander si la dicétone 2, le céto-éther 3 et le tétraphénylfuranne 4 ne résultaient pas en fait du réarrangement du bis-époxyde 13 intermédiairement formé par action de la chaleur sur le photooxyde 1.

Pour le contrôler nous avons préparé le bis-époxyde 13 et nous avons étudié son comportement à la chaleur. Le bis-époxyde 13 a été obtenu (70%) par irradiation directe du photooxyde 1. La structure de ce bis-époxyde est établie par l'examen de ses données analytiques et spectroscopiques et par sa réduction en pentaphénylcyclopentadiène par le zinc acétique [pour des exemples analogues (7)]. Le bis-époxyde 13 s'est révélé très stable thermiquement : il est en particulier inaltéré dans les conditions de chauffage employées pour transformer l'endoperoxyde 1.

Ce résultat établissait que le chauffage de l'endoperoxyde 1 conduit aux composés 2, 3 et 4 sans passer par l'intermédiaire du bis-époxyde 13. Il était à remarquer que si la chaleur et la lumière provoquent la même isomérisation de l'endoperoxyde 14 du tétraphénylcyclopentadiène en bis-époxyde 15 (8), il n'en est pas de même dans le cas du photooxyde de pentaphénylcyclopentadiène 1.




14 15

Les deux endoperoxydes 1 et 14 ne se distinguent que par la substitution du carbone méthénique. Pour rechercher si cette différence de substitution était le facteur responsable de la différence de comportement à la chaleur de ces endoperoxydes, nous avons étudié l'action de la chaleur et de la lumière sur deux autres endoperoxydes cyclopentadiéniques substitués sur le carbone méthénique.

## III - RÉARRANGEMENTS THERMIQUES DE L'ENDOPEROXYDE D'ÉTHYLTÉTRAPHÉNYLCYCLOPENTADIÈNE ET DE MÉTHYLPENTAPHÉNYLCYCLOPENTADIÈNE.

### A - RÉSULTATS

Les hydrocarbures cyclopentadiéniques 16 (9) et 20 (10) (cf Fig. IV) par réaction de photooxydation sensibilisée, conduisent respectivement à l'endoperoxyde 17 et à l'endoperoxyde 21.

Le chauffage de l'endoperoxyde 17 dans le nitrométhane conduit au mélange du bis-époxyde 18 (13%), de la dicétone 19 (44%) et de tétraphénylfuranne 4 (8%). L'endoperoxyde 21, quant à lui, fournit au chauffage dans le nitrométhane la dicétone 23 (75%) et le tétraphénylfuranne 4 (3%).

L'irradiation des endoperoxydes 17 et 21 ne conduit respectivement qu'aux bis-époxydes 18 (80%) et 22 (60%). Comme dans le cas du pentaphénylcyclopentadiène, nous avons vérifié que les bis-époxydes 18 et 22 sont stables et qu'ils sont en particulier inaltérés dans les conditions de chauffage où les photooxydes 17 et 21 se transforment.

### B - STRUCTURE DES COMPOSÉS NOUVEAUX

La structure des endoperoxydes 17 et 21 est établie par l'analyse élémentaire, l'absence de bandes fonctionnelles hydroxyle ou carbonyle dans leur spectre infra-rouge , une absorption ultraviolette de type cis-stilbénique, l'analyse de leur spectre RMN et leur pouvoir

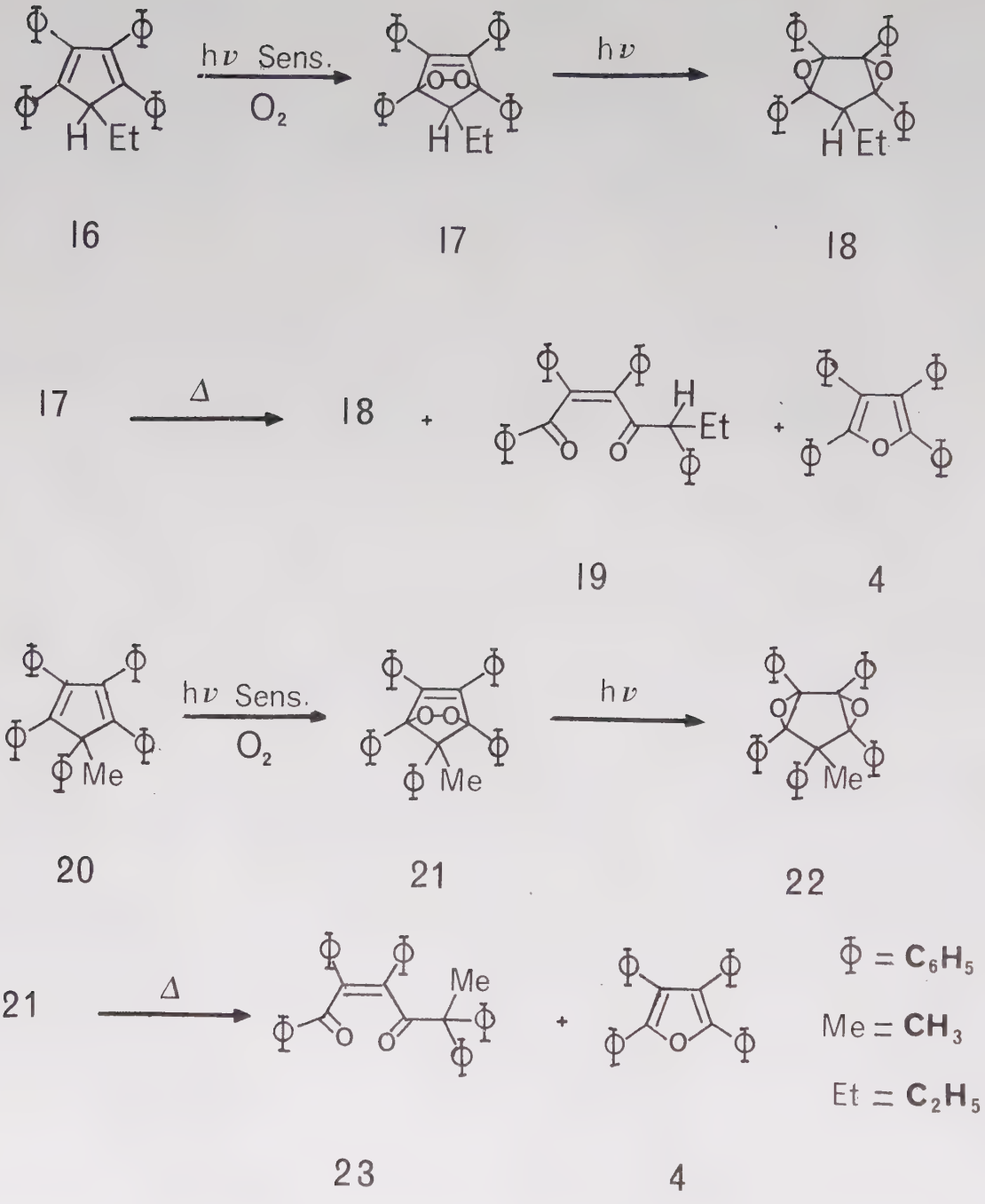

hν Sens.
O2
hν
H Et
16
17
18
17
Δ
18
+
H
Et
+
19
4
hν Sens.
O2
hν
Me
20
21
22
21
Δ
Me
+
23
4
Φ = C6H5
Me = CH3
Et = C2H5

fig. 4

oxydant (ils libèrent l'iode de KI acétique).

La structure des bis-époxydes 18 et 22, isomères des photooxydes correspondants s'accorde avec les données spectroscopiques (RMN et I. R.) et notamment avec l'absorption ultraviolette très proche de celle du bis-époxyde 15 du tétraphénylcyclopentadiène dont la structure est bien établie (7).

Il est à remarquer dans le spectre de RMN du bis-époxyde 18 que les signaux du reste éthyle apparaissent à des champs anormalement élevés ($CH_2$, $\delta = 1,6$ ; $CH_3$, $\delta = 0,3$). Cela peut s'interpréter en admettant que le groupement éthyle est en position trans par rapport aux ponts époxydiques, c'est à dire qu'il est soumis de la part des phényles voisins à un effet de blindage important.

La stéréochimie, ainsi suggérée pour le bis-époxyde 18 correspond donc pour le peroxyde 17 à une position trans du reste éthyle par rapport au pont peroxydique, c'est à dire à une attaque de l'hydrocarbure 16 par l'oxygène singulet du côté le plus dégagé du cycle pentadiénique.

Par analogie, on peut admettre que lors de la photooxydation du pentaphénylcyclopentadiène et du méthylpentaphénylcyclopentadiène 20 qui conduit dans chaque cas à un seul endoperoxyde, l'attaque de l'oxygène excité s'effectue du côté le plus dégagé de la molécule, c'est à dire du côté de l'hydrogène pour le pentaphénylcyclopentadiène, et du côté du méthyle pour le cyclopentadiène 20.

La structure de la dicétone 19, isomère du photooxyde éthylé 17, a été proposée sur le vu des caractéristiques analytiques et spectroscopiques (cf Partie Expérimentale). Elle est confirmée (Fig. V) par sa déshydratation en milieu acide qui conduit au furanne 24.
Ce composé nouveau, dont la stéréochimie n'a pu être précisée, a été synthétisé par action du bromure d'éthylmagnésium sur le benzoylfuranne 25 (4) suivie d'une déshydratation de l'alcool intermédiaire

26 que nous n'avons pas cherché à isoler.

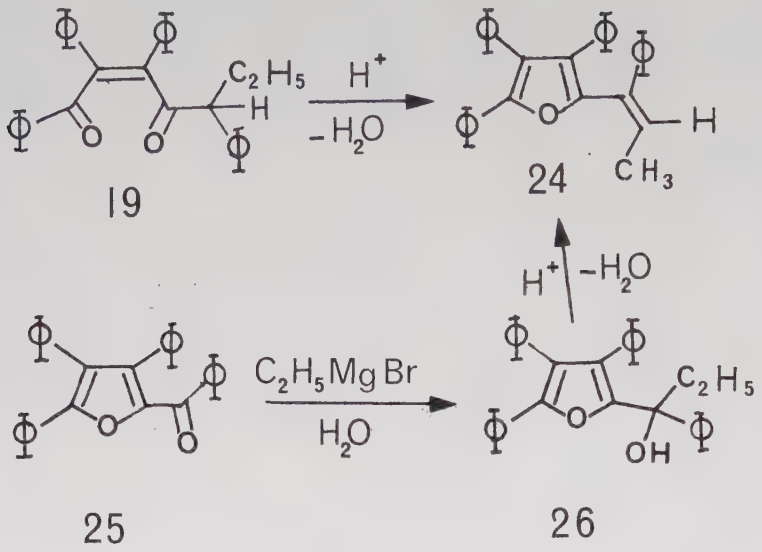
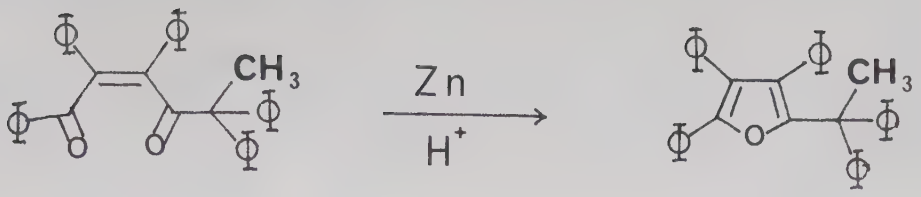
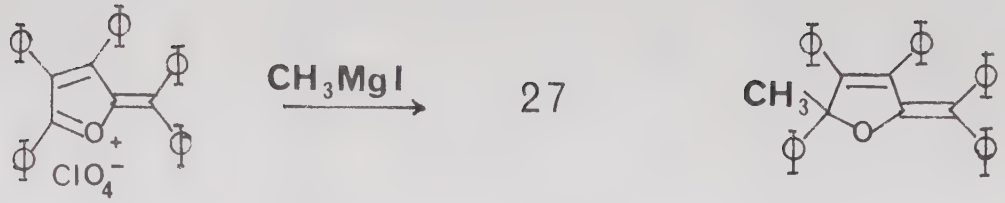



fig.5

Quant à la structure de la dicétone 23 obtenue au chauffage de l'endoperoxyde 21 du méthylpentaphénylcyclopentadiène, elle est établie, outre par l'examen de ses caractéristiques spectrales, par sa réduction (Zinc dans l'acide acétique) en le furanne 27. Celui-ci, qui n'était pas connu, a été synthétisé (29%) par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le perchlorate d'oxoniafulvène 5. Cette réaction fournit également le méthylène furanne 28 dont l'étude sera détaillée plus loin. Les deux composés 27 et 28 résultent de l'attaque de l'organométallique sur deux carbones déficients en électrons de l'oxoniafulvène.




23 27




5 28

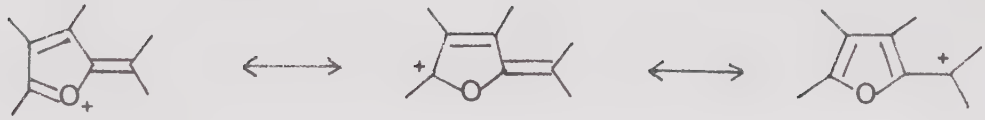


fig. 6

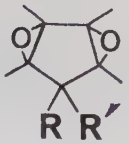
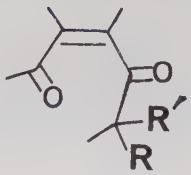
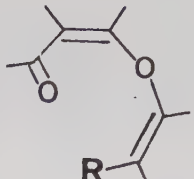
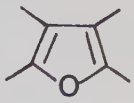
| A $\xrightarrow{\Delta}$ |  C |  E |  F |  4 |
|---|---|---|---|---|
| R = R′ = H<br>14 | > 95 %<br>15 | | | 2 % |
| R = H<br>R′ = $C_2H_5$<br>17 | 13 %<br>18 | 44 %<br>19 | | 8 % |
| R = H<br>R′ = $C_6H_5$<br>1 | | 45 %<br>2 | 12 %<br>3 | 10 % |
| R = $CH_3$<br>R′ = $C_6H_5$<br>21 | | 75 %<br>23 | | 3 % |

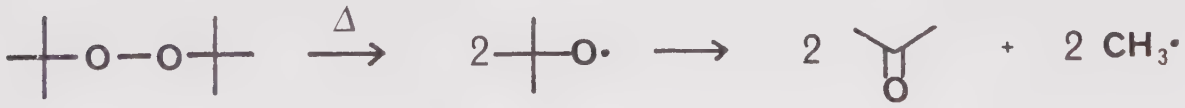
Tableau 1

## IV - DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons vu que l'irradiation des photooxydes 14 (R = R' = H), 17 (R = Et, R' = H), 1 ( R = Φ , R' = H), 21 ( R = Φ, R' = $CH_3$) conduit uniquement aux bis-époxydes correspondants. En revanche, l'action de la chaleur provoque chez ces mêmes photooxydes des réarrangements qui peuvent différer selon la nature des restes R et R' (cf Tableau I).

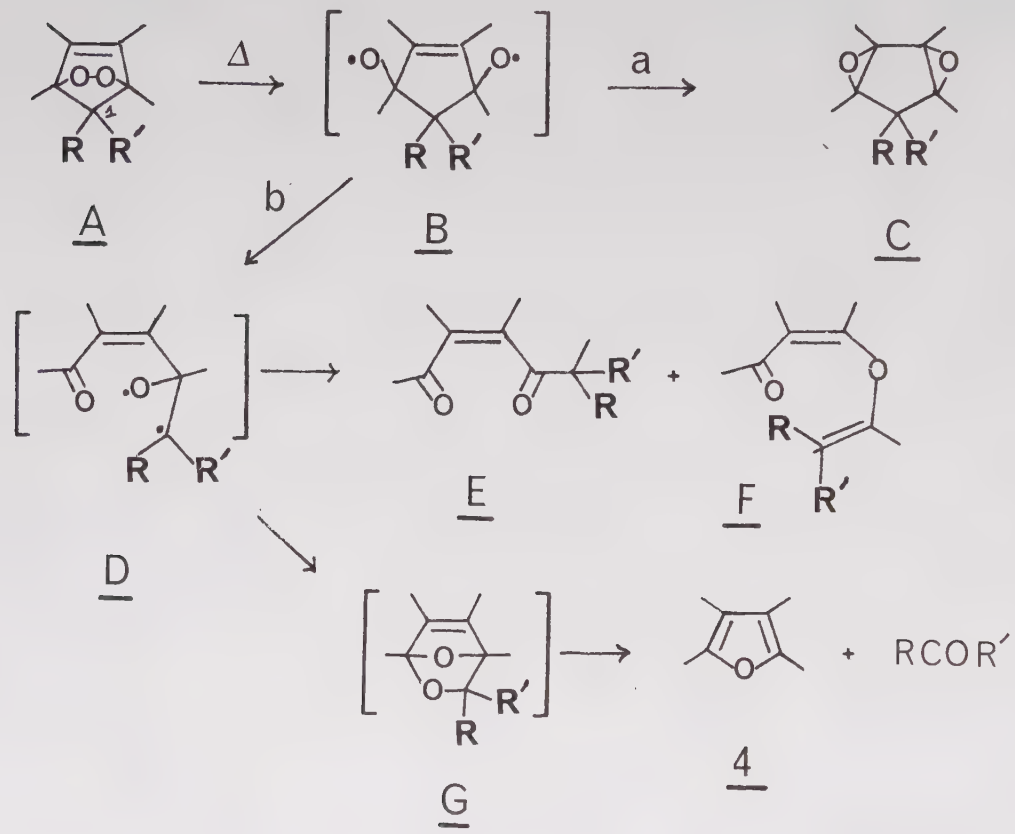
L'ensemble de résultats qui est schématisé dans le Tableau I montre de toute évidence que les intermédiaires mis en jeu dans ces deux réactions ne sont pas les mêmes, contrairement à ce qu'auraient pu laisser supposer les résultats précédemment acquis ( 2 ) (isomérisation des photooxydes de tétraphénylcyclopentadiène et de tétraphénylfulvène en les bis-époxydes correspondants aussi bien par chauffage que par irradiation).

Il est admis que l'action de la chaleur sur les peroxydes d'alkyles provoque la rupture homolytique de la fragile liaison oxygène-oxygène, rupture suivie de l'évolution des radicaux alcoxy ainsi formés. C'est par exemple ce qui a été observé dans le cas du peroxyde de tertiobutyle (11) où l'homolyse de la fonction peroxyde est suivie d'une rupture en α qui conduit à l'acétone et au radical méthyle.



Dans le cas des peroxydes cyclopentadiéniques A, on peut admettre que l'action dela chaleur conduit dans un premier temps aux diradicaux B par homolyse du pont endoperoxyde, ces diradicaux pouvant évoluer selon deux processus :

a) Par attaque de la liaison éthylénique , ce qui entraîne la formation des bis-époxydes C (12). C'est ce qui est observé dans le cas du photooxyde de tétraphénylcyclopentadiène (R = R' = H) et pour partie, dans le cas du photooxyde d'éthyltétraphénylcyclopentadiène (R = $C_2H_5$, R' = H).




b) Par rupture en α du cycle pentagonal que nous avons représenté de manière purement formelle par la production du diradical D. Cette représentation a l'avantage de faire apparaître l'influence des substituants R et R' sur la rupture du cycle pentagonal. En effet, il apparaît ainsi que cette rupture sera d'autant plus facilitée que les substituants R et R' seront

capables de stabiliser un radical en α. Cette observation est confirmée par les résultats expérimentaux puisque la production de composés résultant d'une ouverture du cyclopentène par chauffage des photooxydes est nulle dans le cas du tétraphénylcyclopentadiène (R = R' = H) faible pour l'éthyltétraphénylcyclopentadiène (R = H, R' = $C_2H_5$) pour devenir totale dans les cas du pentaphénylcyclopentadiène (R = Φ, R' = H) et du méthylpentaphénylcyclopentadiène ( R = Φ , R' = $CH_3$).

Par ailleurs, la formule D permet d'expliquer commodément la formation des composés finalement isolés.

Les composés E et F résulteraient respectivement d'une migration sur le carbone radicalaire du groupement phényle situé en α (13) et d'une migration à l'oxygène radicalaire du reste stilbénique (14). L'intermédiaire cétalique G résulterait d'une cyclisation de D. L'hypothèse d'un intermédiaire tel que G, outre qu'elle rend parfaitement compte de la production de tétraphénylfuranne et de cétones ou aldéhydes, trouve sa justification dans le fait que des composés analogues ont été effectivement isolés après le chauffage d'endoperoxydes anthracéniques (15).

En revanche, par irradiation des endoperoxydes A, n'est observé qu'un seul type de réaction qui est l'isomérisation en bis-époxydes C. Cette différence de comportement des peroxydes A à la chaleur et à la lumière rend peu vraisemblable qu'intervienne également dans ce dernier cas, une coupure homolytique du pont oxygène et la formation du diradical B. L'absence d'effet des substituants R et R' portés par le carbone $C_1$ amène plutôt à penser à une réaction concertée à quatre électrons de type $\sigma_{2s} + \pi_{2s}$ photochimiquement permise. Mais la présence des deux atomes d'oxygène supprime toutes les informations d'ordre stéréochimique qui auraient pu permettre de conclure.

# CHAPITRE I

# PARTIE EXPÉRIMENTALE

## CHAUFFAGE DU PHOTOOXYDE DE PENTAPHÉNYLCYCLOPENTADIÈNE 1.

A - Dans le nitrométhane.

0, 100g de photooxyde de pentaphénylcyclopentadiène sont chauffés huit minutes au reflux de 2 $cm^3$ de nitrométhane. La chromatographie sur couche mince de silice de la solution permet d'isoler :

- 0, 016g (16%) de photooxyde 1 (3)
- 0, 007g (9%) de tétraphénylfuranne 4 (3)
- 0, 010g (10%) de cétoéther 3
- 0, 038g (38%) de dicétone 2

B - Dans le toluène.

0, 100g du photooxyde 1 sont chauffés quinze minutes au reflux. Par chromatographie sur couche mince, on isole :

- 0, 016g (16%) de photooxyde 1
- 0, 014g (18%) de tétraphénylfuranne 4
- 0, 028g (28%) de cétoéther 3
- 0, 007g (7%) de dicétone 2

Dicétone 2 : Pentaphényl 1-2-3-5-5 pent-2-ène dione 1-4.

Cristaux incolores $F_i$ = 163°C.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Analyse : | Calc. (%) : | C | 87, 84 | H | 5, 48 |
| | Tr. (%) : | | 87, 6 | | 5, 4 |

I. R. (KBr) : $\nu_{C=O}$ : 1650 et 1680 $cm^{-1}$

RMN ($CDCl_3$) : 2H (m) entre 8, 1 et 7, 8 ppm
23H(m) entre 7, 6 et 6, 8 ppm
1H (s) à 5, 22 ppm.

Action de l'acide perchlorique sur la dicétone 2 : perchlorate de pentaphényloxoniafulvène 5

A 0, 020 g de la dicétone 2 dissous dans 1 $cm^3$ de T. H. F., on ajoute 0, 02 $cm^3$ d'acide perchlorique à 70%. La solution devient rouge carmin et il précipite des cristaux carmin foncé qui sont centrifugés, lavés à l'acide acétique et séchés. On obtient ainsi 0, 023 g (98%) de produit carmin foncé, $F_i$ = 312°C qui est identifié à un échantillon authentique du perchlorate de pentaphényloxoniafulvène 5 (4) par spectroscopie infra-rouge et par le point de fusion. (Le point de fusion à 267°C donné par les auteurs (4) correspond à une fusion lente par chauffage progressif).

Synthèse de la dicétone 2

A - Méthoxyhydroperoxyde 7

0, 106 g de furanne 6 (5) sont dissous dans le mélange benzène-méthanol (3-1). On ajoute 0, 01 g de bleu de méthylène et la solution est soumise à la réaction de photooxydation. Après disparition du furanne 6, la solution est lavée à l'eau jusqu'à élimination du bleu de méthylène, puis la phase organique est séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. On obtient ainsi 0, 086 g (71%) de cristaux incolores, $F_i$ = 190°C, du méthoxyhydroperoxyde 7.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Analyse : Calc. (%) : | C | 82, 1 | H | 5, 74 |
| Tr. (%) : | | 82, 4 | | 5, 8 |

I.R. (KBr) : $\nu_{OOH}$ : 3280 $cm^{-1}$

$OCH_3$ : entre 3000 et 2800 $cm^{-1}$

RMN ($CDCl_3$) : 25H (m) entre 7, 7 et 6, 4 ppm

1H (s) à 4, 82 ppm

3H (s) à 3, 35 ppm

1H (s) à 9, 85 ppm échangeable à $D_2O$

B - Réduction du méthoxyhydroperoxyde 7 .

0, 3 g du méthoxyhydroperoxyde 7 et 0, 2 g de triphénylphosphine sont dissous dans 5 $cm^3$ d'éther. Au bout de 24 heures, la solution est évaporée et il cristallise de l'éther des aiguilles incolores $F_i$ = 163°C qui sont lavées à l'éther isopropylique et séchées.

La chromatographie des liqueurs mères permet d'obtenir une nouvelle fraction du même composé $F_i$ = 163°C. Au total, on obtient 0, 203 g (75%) d'un composé qui est identifié par spectroscopie I.R. et fusion mélangée, à la pentènedione 2 obtenue par chauffage du photooxyde de pentaphénylcyclopentadiène 1 .

Cétoéther 3

$F_i$ = 140°C.

Analyse : Calc. (%) : C 87, 8 H 5, 5

Tr. (%) : 87, 5 5, 3

I.R. (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1670 $cm^{-1}$

$\nu_{C=C}$ = 1640 $cm^{-1}$

RMN ($CDCl_3$) : 2H (m) entre 8 et 8, 2 ppm

23H (m) entre 7, 6 et 6, 5 ppm

1H (s) à 6, 1 ppm.

Oxydation du cétoéther 3 par $MnO_4K$ et $IO_4K$.

0,026 g du cétoéther 3, 0,1 g de $MnO_4K$ et 0,05 g de $IO_4K$ sont dissous dans $3cm^3$ de pyridine. La solution est chauffée 15 heures à 100°C. Après refroidissement, on ajoute de l'éther et on lave au carbonate, puis à l'acide chlorhydrique à 10%, puis à l'eau. La phase organique, séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée, fournit 0,006 g de benzile. La phase aqueuse, acide, est extraite à l'éther, la phase éthérée après séchage ($SO_4Mg$) et évaporation fournit 0,015 g d'acide benzoïque.

Réduction du cétoéther 3 par $BH_4Li$ : Alcool-éther 10

0,05 g de cétoéther 3 sont traités par 0,1 g de $BH_4Li$ en suspension dans 5 $cm^3$ d'éther anhydre. Après 20 minutes une chromatographie sur couche mince de silice montre que le produit de départ a disparu. L'hydrure est alors hydrolysé et après addition d'éther, la solution est lavée à l'eau, séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. Il cristallise du méthanol des cristaux incolores qui sont séchés sous vide.
On obtient ainsi 0,034 g (70%) du carbinol 10 , $F_i \simeq 110°C$.

I.R. (KB r) : $\nu_{O-H}$ : 3560 $cm^{-1}$
$\nu_{C=C}$ : 1640 $cm^{-1}$ qui montre la présence d'une fonction éther d'énol.

RMN (DMSO $_{D_6}$) : 25H (m) entre 7,5 et 6,7 ppm
1H (s) à 6,2 ppm
1H (d) centré à 6,25 ppm couplé avec
1H (d) centré à 5,8 ppm J=4Hz.

Le proton dont le signal (d) est centré à 5,8 ppm est échangeable à l'eau lourde, et la présence d'eau lourde transforme le doublet centré à 6,25 ppm en un singulet à 6,25 ppm

Les données RMN précédentes sont caractéristiques d'une fonction alcool secondaire.

Décomposition acide de l'alcool-éther 10

0, 02 g de carbinol 10 sont traités par 0, 03 $cm^3$ d'$H_2SO_4$ 66°B dans 3 $cm^3$ d'acétonitrile. Après addition d'éther et lavage à l'eau, la phase éthérée est décantée, séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. Après séchage sous vide, on obtient 0, 014 g (70%) d'une résine dont le spectre RMN ($CDCl_3$) est identique à celui d'un mélange équimoléculaire de désoxybenzoïne 11 et de benzylidène-désoxybenzoïne 12. Le traitement du mélange par le méthanol permet de cristalliser 0, 005g de benzylidène-désoxybenzoïne 12, cependant que par distillation sous pression réduite, 0, 002 g de désoxybenzoïne ont pu être isolés.

ACTION DE LA LUMIERE SUR LE PHOTOOXYDE DE PENTAPHENYLCYCLOPENTADIENE 1 : BIS-EPOXYDE DU PENTAPHENYLCYCLOPENTADIENE 13.

0, 1 g du photooxyde 1 sont dissous dans le benzène et irradiés quinze minutes dans un récipient en Pyrex.

L'évaporation du solvant conduit à un produit cristallisé qui est lavé à l'éther et séché sous vide. On obtient ainsi 0, 07g (70%) de cristaux incolores $F_i$ = 273°C.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Analyse : Calc. (%) : | C 87, 84 | H 5, 48 | O 6, 69 |
| Tr. (%) : | 87, 77 | 5, 53 | 6, 93. |

I. R. (KBr) : Pas de bandes fonctionnelles hydroxyles ou carbonyles.

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ = 262 nm, log $\varepsilon$ = 3, 12

Réduction par le zinc du bis-époxyde 13 .

0,05 g du bis-époxyde 13 sont traités par 1 g de zinc dans 5 $cm^3$ d'acide acétique au reflux. Après refroidissement la solution est additionnée d'éther et lavée à l'eau. Après séchage et évaporation de la phase organique on isole des cristaux légèrement jaunes qui sont lavés à l'éther et séchés sous vide. On recueille ainsi 0,013g (28%) d'un composé incolore fluorescent bleu, $F_i$ = 250°C identifié au pentaphényl 1-2-3-4-5 cyclopentadiène par spectroscopie infra-rouge et fusion mélangée.

## PHOTOOXYDE DE L'ÉTHYLTÉTRAPHÉNYLCYCLOPENTADIÈNE 17

0,35 g d'éthyltétraphénylcyclopentadiène 16 sont dissous dans le mélange benzène-méthanol (3-1) saturé en éosine et soumis à la réaction de photooxydation. Après disparition du diène de départ, l'éosine est éliminée par filtration sur alumine et la liqueur incolore évaporée sous vide. Il cristallise de l'éther un composé incolore qui est lavé à l'éther. Après séchage on obtient 0,33 g (92%) de photooxyde 17, cristaux incolores $F_i$ = 220°C, qui libère l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Analyse : | Calc. (%) : | C | 86,48 | H | 6,09 | O 7,43 |
| | Tr. (%) : | | 86,4 | | 6,0 | 7,6 |

I. R. Pas de bandes fonctionnelles attribuables à des fonctions hydroxyles ou carbonyles.

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ = 260 nm log $\varepsilon$ = 4,07

RMN ($CDCl_3$) : 20H (m) entre 7 et 7,5 ppm

groupement éthyle : 1H (t) centré à 2,6 ppm J=5Hz ; 2H (m) vers 1,7 ppm ; 3H (t) centré à 0,5 ppm J=8Hz

## CHAUFFAGE DU PHOTOOXYDE D'ÉTHYLTÉTRAPHÉNYLCYCLOPENTADIÈNE 17 DANS LE NITROMÉTHANE .

0, 112 g du photooxyde 17 sont chauffés une heure et demie au reflux de 5 $cm^3$ de nitrométhane. Au refroidissement, il cristallise 0, 020 g (18%) de photooxyde 17 . La chromatographie sur couche mince de silice des liqueurs mères permet d'isoler :

1 - 0, 005 g (6%) de tétraphénylfuranne 4
2 - 0, 005 g (4%) du photooxyde 17
3 - 0, 012 g (11%) du bis-époxyde 18
4 - 0, 040 g (36%) de la dicétone 19.

Dicétone 19 : éthyl-5 tétraphényl-1-2-3-5-pent-2-ène dione 1-4.

Cristaux incolores $F_i$ = 125°C.

Analyse : Calc. % : C 86, 48 H 6, 09 O 7, 43
Tr. % : 86, 3 5, 9 7, 1

I. R. (KBr) : $\nu_{C=O}$ : 1655 et 1680 $cm^{-1}$

RMN ($CDCl_3$) : 2H (m) entre 7, 7 et 8 ppm
18H (m) entre 6, 5 et 7, 5 ppm
1H(t) centré à 3, 6 ppm ; J = 8Hz
groupement éthyle { 2H (m) entre 1, 3 et 1, 9 ppm
3H (t) centré à 0, 7 ppm ; J = 7Hz.

Action des acides sur la dicétone 19 : furanne 24

A 0,028 g de la dicétone 19 dissous dans 0,3 $cm^3$ de $CDCl_3$, on ajoute 0,03 $cm^3$ d'acide trifluoracétique. Après cinq minutes, la solution est additionnée d'éther et lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur $So_4Mg$ et évaporée. Les cristaux incolores résultants sont lavés à l'éther isopropylique et séchés sous vide, on obtient ainsi 0,022 g (80%) du furanne 24.

Cristaux incolores, $F_i$ = 165°C.

Analyse : Calc. (%) : C 90,26 H 5,86 O 3,88
Tr. (%) : 90,4 5,6 4,0

I.R. (KBr) : Pas de bandes attribuables à des groupements hydroxyles ou carbonyles.

RMN ($CDCl_3$) : 20H (m) entre 6,9 et 7,6 ppm
1H (q) centré à 6,4 ppm J=7Hz
3H (d) centré à 1,8 ppm J=7Hz.

U.V. ($Et_2O$) $\lambda_{max}$ = 302 nm log $\varepsilon$ = 4,15.

Synthèse du furanne 24

0,4 g de benzoyltriphénylfuranne 25 (4) en solution dans l'éther anhydre sont traités par le bromure d'éthyle magnésium ( à partir de 3 $cm^3$ de bromure d'éthyle). Après addition, la solution est chauffée à reflux pendant une heure, elle est ensuite hydrolysée, lavée à l'eau, séchée, évaporée. L'huile jaune résultante est dissoute dans l'acétonitrile et additionnée de 0,03 $cm^3$ d'acide chlorhydrique 12 N. Il précipite aussitôt des cristaux incolores qui sont lavés à l'acétonitrile et séchés sous vide. On obtient ainsi 0,26 g (55%) du furanne 24, $F_i$ = 165°C, identifié au composé obtenu par action des acides sur la dicétone 19, par spectroscopie infra-rouge et RMN.

ACTION DE LA LUMIERE SUR LE PHOTOOXYDE 17 : BIS-EPOXYDE DE L'ETHYLTETRAPHENYLCYCLOPENTADIENE 18.

0, 12 g du photooxyde 17 en solution dans 300 $cm^3$ d'éther sont irradiés pendant une heure. Par évaporation de l'éther, il cristallise un composé incolore qui est lavé à l'éther et séché sous vide, on obtient ainsi 0, 10 g (83%) de cristaux incolores, $F_i$ = 270°C identifiés par I. R. au composé 18 obtenu par chauffage du photooxyde 17.

Analyse : Calc. (%) : C 86, 5 H 6, 1 O 7, 4
Tr. (%) : 86, 5 6, 0 7, 1

I. R. (KBr) : Pas de bandes attribuables à des groupements hydroxyles ou carbonyles.

RMN ($CDCl_3$) : 20H (m) entre 6, 7 et 7, 5 ppm
1H (t) centré à 2, 6 ppm J = 7 Hz
groupement éthyle { 2H (m) centré à 1, 6 ppm
3H (t) centré à 0, 3 ppm J = 7 Hz.

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ = 260 nm, log $\varepsilon$ = 3, 0.
( Le bis-époxyde du tétraphénylcyclopentadiène déjà connu (3) a un log $\varepsilon$ = 3, 0 pour $\lambda_{max}$ = 260 nm).

PHOTOOXYDE DU METHYLPENTAPHENYLCYCLOPENTADIENE 21

0, 110 g de méthylpentaphénylcyclopentadiène 20 sont dissous dans le mélange benzène-méthanol (3-1) auquel on ajoute 0, 010g de bleu de méthylène. La solution est soumise à la réaction de photooxydation, réaction qui est suivie par spectroscopie U. V. Lorsque le maximum à 325 nm a disparu, la solution est additionnée d'éther et lavée à l'eau jusqu'à décoloration. La phase organique est alors séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. Il cristallise de l'éther un composé incolore qui

est lavé à l'éther isopropylique et séché sous vide. On obtient ainsi 0,090 mg de cristaux incolores, $F_i$ = 160°C qui libèrent l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium.

Analyse : Calc. (%) : C 87,7 H 5,7 O 6,5
Tr. (%) : 87,4 5,7 7,0

I.R. : Pas de bandes carbonyles ou hydroxyles.

U.V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ = 260 nm $\log \varepsilon_{max}$ = 4,00.

CHAUFFAGE DU PHOTOOXYDE 21 :

0,060 g du photooxyde 21 sont chauffés une minute à 100°C dans 0,5 $cm^3$ de nitrométhane. La chromatographie sur couche mince de silice de la solution permet d'isoler 0,002 g de tétraphényl-furanne 4 et 0,045 g de la dicétone 23 (75%).

Dicétone 23 : méthyl-5-pentaphényl-1-2-3-5-5 pent-2-ène dione 1-4.

Cristaux incolores, $F_i$ = 170°C.

Analyse : Calc. (%) : C 87,77 H 5,73 O 6,5
Tr. (%) : 87,6 5,8 6,4.

I.R. (KBr) : $\nu_{C=O}$ : 1680 $cm^{-1}$ et 1660 $cm^{-1}$ (large)

RMN ($CDCl_3$) : 2H (m) entre 7,8 et 8,1 ppm
23H (m) entre 6,5 et 7,6 ppm
3H (s) à 2 ppm.

Réduction de la dicétone 23 : furanne 27 :

0, 016 g de la dicétone 23 sont chauffés trente minutes au reflux de l'acide acétique en présence de zinc. La solution est additionnée d'éther et lavée au carbonate puis à l'eau. La phase organique est séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. Il cristallise un composé incolore qui est lavé à l'éther isopropylique et séché sous vide. On obtient ainsi 0, 013 g (81%) de cristaux incolores $F_i \simeq 180°C$ du furanne 27.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Analyse : | Calc. (%) : | C | 90, 7 | H | 5, 9 | O 3, 3 |
| | Tr. (%) : | | 90, 4 | | 5, 9 | 3, 3 |

I. R. (KBr) : Pas de bandes hydroxyles ni carbonyles.

RMN 25H (m) entre 6, 7 et 7, 5 ppm
3H (s) à 1, 9 ppm

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ = 300 nm, $\log \varepsilon$ = 4, 26.

Synthèse du furanne 27

0, 154 g de perchlorate de pentaphényloxoniafulvène 5 sont traités en suspension dans de l'éther anhydre par un excès d'iodure de méthylmagnésium. La suspension rouge devient une solution jaune qui est hydrolysée et lavée plusieurs fois à l'eau. La phase organique est chromatographiée sur couche mince de silice et on obtient 0, 068 g (51%) de méthylène dihydrofuranne 28 et 0, 037 g (29%) du furanne 27 qui est identifié au composé obtenu par réduction de la dicétone 23, par spectroscopie I. R. et par fusion mélangée.

## ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LE PHOTOOXYDE DE MÉTHYLPENTAPHÉNYLCYCLOPENTADIÈNE 21 : BIS-EPOXYDE 22.

0,025 g du photooxyde 21 sont disous dans le benzène et irradiés jusqu'à disparition du produit de départ. La solution est évaporée. Il cristallise de l'éther un composé incolore qui est séché sous vide. On obtient 0,015 g (60%) de cristaux incolores, $F_i$ = 220°C de bis-époxyde de méthylpentaphénylcyclopentadiène 22.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Analyse : | Calc. (%) : | C | 87,77 | H | 5,73 | O 6,5 |
| | Tr. (%) : | | 87,7 | | 5,9 | 6,4 |

I.R. (KBr) : Pas de bandes hydroxyles ni carbonyles.

RMN ($CDCl_3$) : 25H (m) entre 6,7 et 7,6 ppm
3H (s) à 1,8 ppm

U.V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ = 260nm, log $\varepsilon$ = 2,99.

# CHAPITRE II

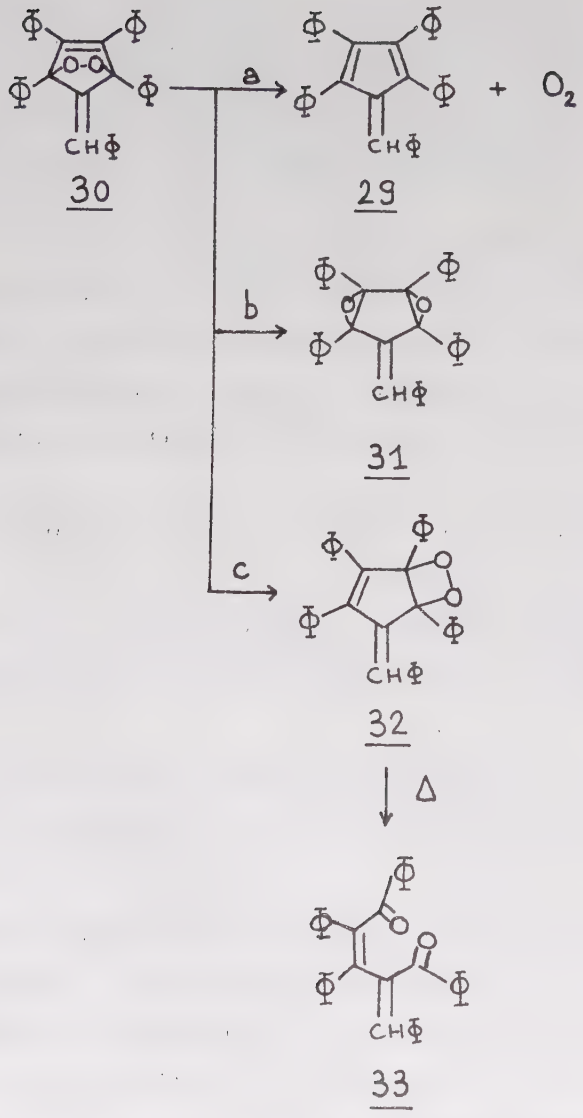
## I - INTRODUCTION

Lors d'études antérieures (2) il avait été observé que le photooxyde de tétraphénylfulvène s'isomérise thermiquement (et photochimiquement) en le bis-époxyde correspondant. Or, il ressort des résultats précédemment exposés (cf premier chapitre) que les endoperoxydes cyclopentadiéniques connaissent deux types concurrentiels d'évolution thermique (isomérisation en bis-époxyde, ouverture du cycle pentagonal) dont l'importance relative est fonction de la substitution du carbone méthénique. Nous avons par suite cherché à déterminer si, en série fulvénique, la substitution du carbone exocyclique était susceptible d'agir également sur l'évolution des photooxydes.

Dans le présent chapitre nous présenterons les résultats qui concernent le cas du photooxyde de pentaphénylfulvène (2). Il est apparu, en effet, que l'action de la chaleur sur cet endoperoxyde provoque, outre la formation de bis-époxyde, deux autres types de réarrangements :

- Libération d'oxygène et régénération du pentaphénylfulvène;
- Isomérisation en endoperoxyde 1-2, lorsque des agents protiques sont présents.

Il est à remarquer que l'isolement effectif de l'endoperoxyde 1-2 dans ce cas particulier vient en confirmation de l'hypothèse souvent avancée (par exemple 16, 17, 18) selon laquelle de tels peroxydes étaient des intermédiaires probables lors de l'isomérisation de certains photo-endoperoxydes 1-4.




30 — 29 — 31 — 32 — 33

| Solvant | Xylène | iPr. OH | ΦH + S* |
|---|---|---|---|
| θ°C | 100 | 80 | 25 |
| a | 25 % | 13 % | |
| b | 52 % | 23 % | |
| c | | | > 85 % |
| Δ | | 30 % | |

* S = $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, $ZnCl_2$, $pNO_2C_6H_4CO_2H$, NaOH/MeOH à 2,5 %

Tableau 2.

## II - RÉARRANGEMENTS DU PHOTOOXYDE DE PENTAPHENYL-FULVÈNE.

### A - RÉSULTATS :

Dans le Tableau II sont schématisés les divers types de comportement de l'endoperoxyde 30 selon la nature du solvant ou du mélange de solvants utilisés.

C'est ainsi que le chauffage de l'endoperoxyde 30 au reflux du xylène conduit à une solution rouge d'où cristallise par refroidissement le bis-époxyde 31 (50%). La chromatographie de la liqueur mère fournit, à côté de résines et d'une nouvelle fraction du bis-époxyde 31 (2%), le pentaphénylfulvène 29 (25%).

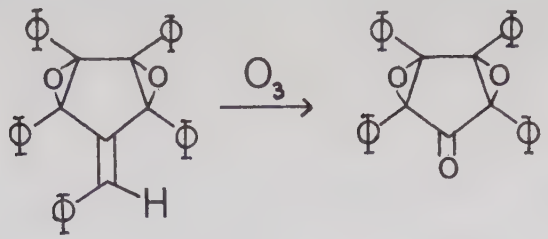
Une transformation d'un type tout différent est observée, et dès la température ordinaire, si l'on dissout le photooxyde 30 dans les mélanges benzène-méthanol (1-1) et benzène-éthanol(1-1) ou dans le benzène saturé en acide p.nitrobenzoïque ou en chlorure de zinc. On constate alors la précipitation en rendement élevé (85%) du peroxyde 1-2 32.

Dans l'isopropanol, la transformation du photooxyde 30 en peroxyde 1-2 32 ne se produit pas de façon notable à température ordinaire. En revanche, l'isopropanol au reflux transforme le photooxyde 30 en le mélange de pentaphénylfulvène 29 (13%) de bis-époxyde 31 (23%) et de la dicétone 33 (30%), dicétone qui découle de l'isomérisation thermique du peroxyde 1-2 32 initialement formé.

### B - STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS NOUVEAUX

Le bis-époxyde 31 était déjà connu et il avait été préparé par irradiation du photooxyde 30 (2). Nous en avons confirmé la struc-

ture par l'oxydation à l'ozone en le céto bis-époxyde 34 (76%) déjà connu (19).




31 34

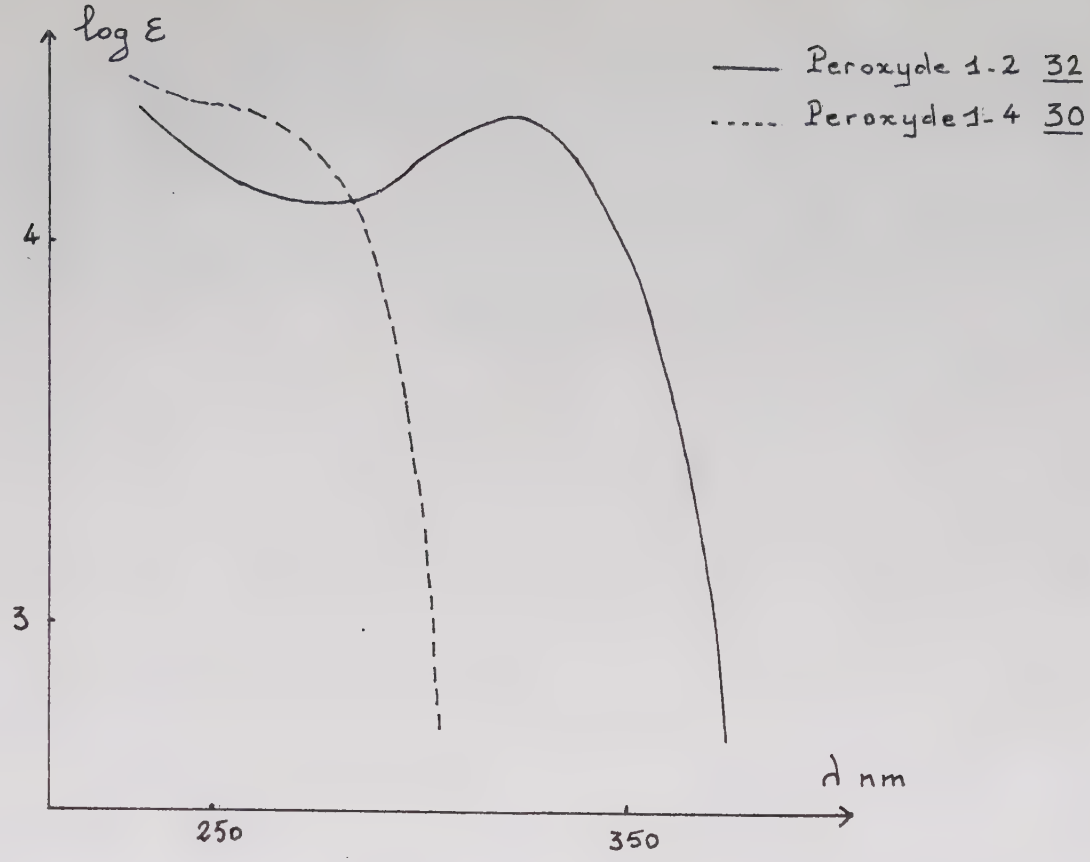
fig. 1

La structure de peroxyde 1-2 a été attribuée au composé 32 après examen de ses caractéristiques spectroscopiques et chimiques.

En premier lieu, l'analyse centésimale montre qu'il s'agit d'un isomère du photooxyde 30. Le spectre d'absorption I. R. ne comporte aucune bande attribuable à des fonctions hydroxyles ou carbonyles. L'absorption ultraviolette fournit, quant à elle, des renseignements plus intéressants. On constate en effet, par rapport au cas du photooxyde 30, un déplacement notable du spectre vers les grandes longueurs d'onde (fig. II), le maximum relevé à 323 nm ($\log \varepsilon = 4,3$) étant compatible avec la présence d'un motif trans butadiénique polyphénylé.

Le composé 32 est peroxydique : il libère l'iode (80%) d'une solution méthanolique d'iodure d'ammonium en fournissant le diol 35 (60%). Celui-ci est également obtenu (90%) par réduction de 32 par la thiourée dans le mélange benzène-méthanol.

Il est à remarquer que le diol 35, comme le peroxyde 1-2 32 dont il dérive, apparait comme un composé unique (spectroscopie, chromatographie analytique). Mais les arguments tant chimiques que spectroscopiques ne peuvent permettre de déterminer s'il s'agit de


log ε
4
3
250
350
λ nm
Peroxyde 1-2 32
Peroxyde 1-4 30

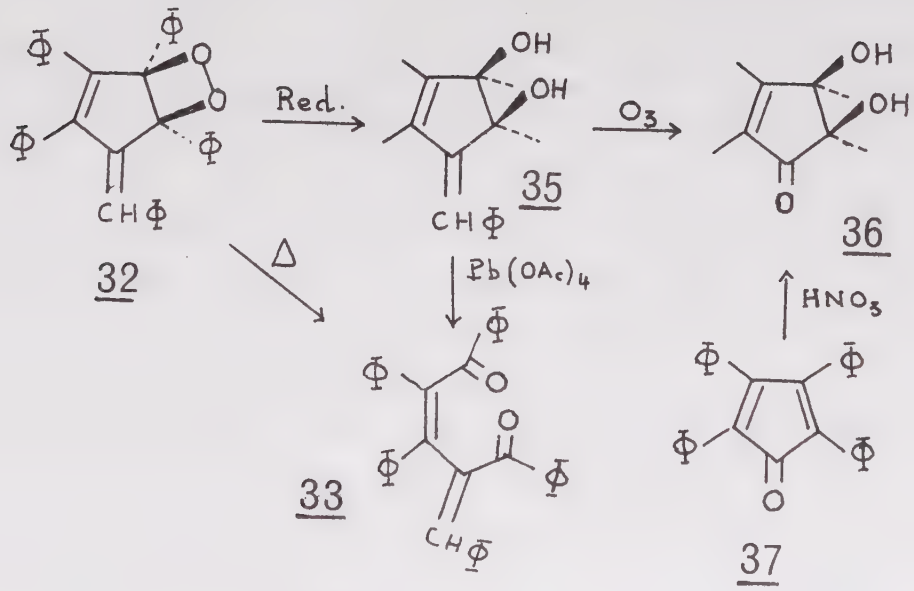
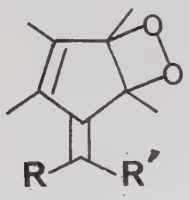
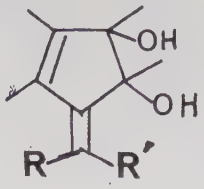

Red.
OH
OH
35
O₃
36
32
Δ
Pb(OAc)₄
HNO₃
33
37

fig. 2

l'un des stéréoisomères 32a et 35a ou bien 32b et 35b.




32




35

a/ $R = H$ , $R' = C_6H_5$

b/ $R = C_6H_5$, $R' = H$

fig. 3

La structure du diol 35, qui était nouveau, est confirmée par ses caractéristiques spectroscopiques et chimiques :

- Dans le spectre I. R. ($CCl_4$) on note des bandes hydroxyles associées intramoléculaires à 3575 et 3552 $cm^{-1}$ et une bande d'OH associé intermoléculaire à 3500 $cm^{-1}$.
- Le spectre d'absorption visible ultraviolet comporte un maximum à 330 nm, ($\log \varepsilon = 4,4$), attribuable à un enchainement transbutadiénique polyphénylé.
- On relève dans le spectre de RMN ($CDCl_3$), en dehors des 25H aromatiques, la présence de deux protons mobiles à $\delta = 3,9$ et $\delta = 3,96$ échangeables à l'eau lourde et d'un proton éthylénique à $\delta = 6,75$.
- Oxydation par l'ozone en le cétodiol 36 (20%) de configuration cis, identifié au composé préparé par oxydation nitrique de la tétracyclone 37 (4).
- Oxydation par le tétracétate de plomb dans le benzène ou par l'acide periodique dans le tétrahydrofuranne, en le composé carbonylé 33.

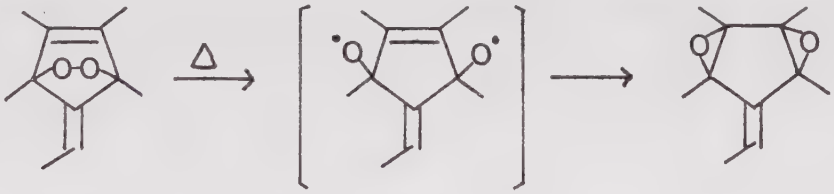
La dicétone 33, comme on l'a mentionné plus haut, est obtenue plus simplement par isomérisation au chauffage du peroxyde 32 (fig. II), transformation qui s'accompagne de l'émission d'une belle luminescence bleu vert. L'émission de lumière lors de leur chauffage

semble être une caractéristique des peroxydes 1-2, dont il sera discuté au chapitre III. Enfin, la structure dicétonique attribuée au composé 33 est en accord avec ses propriétés analytiques, spectroscopiques et chimiques et notamment avec son obtention par oxydation du diol 35 dont la structure est bien démontrée par ailleurs.

## III - DISCUSSION

1) Comme c'était le cas chez les endoperoxydes cyclopentadiéniques (cf Chapitre I), le photooxyde 30 du pentaphénylfulvène se comporte différemment sous l'action de la chaleur et sous l'action de la lumière. Celle-ci provoque encore une fois la seule isomérisation du photooxyde en bis-époxyde, selon un processus que l'on peut supposer comme précédemment concerté.

Quant à la formation par voie thermique du bis-époxyde 31, on peut admettre qu'elle dérive de l'homolyse du pont peroxydique, suivie de l'attaque de la double liaison intracyclique par les radicaux alcoxy.



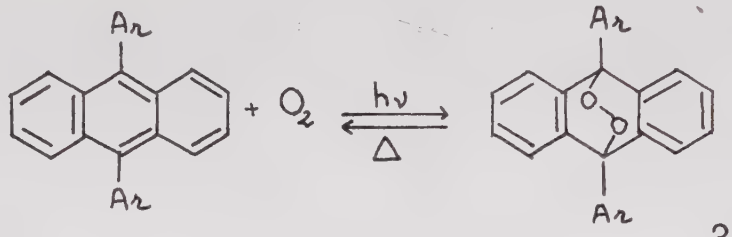
30 38 34

fig. 4

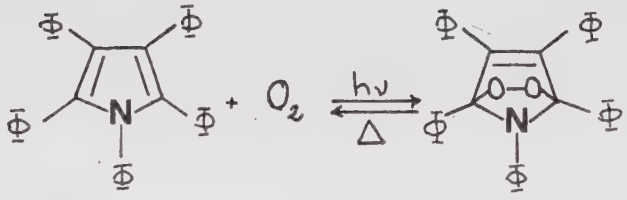
Comme on pouvait s'y attendre, l'intermédiaire 38 n'évolue pas par le type d'ouverture du cycle pentagonal noté dans le cas de certains endoperoxydes cyclopentadiéniques (cf. Chapitre I), le radical vinylique qui en résulterait étant à priori peu stable.

2) Sous l'action de la chaleur le photooxyde 30 présente un deuxième type de comportement, pratiquement inexistant chez les endoperoxydes cyclopentadiéniques, qui est la régénération du fulvène initial 29 avec libération d'oxygène.

Cette "union labile de l'oxygène au carbone" est une réaction fréquente des endoperoxydes d'acènes arylés 39 (20). Il faut remarquer qu'elle a été également observée dans le cas de photooxydes d'hétérocycles pentagonaux, tels que celui du pentaphénylpyrrole 40 (17).




39




40

fig. 5

Le fait qu'elle se produise en proportion relativement importante (25%) au chauffage du photooxyde 30 tient vraisemblablement à ce que le fulvène possède une énergie de résonance d'une dizaine de kcal./mole (21), susceptible de rendre ce processus concurrentiel avec les autres modes d'évolution du photooxyde. En effet, une étude théorique a permis à Kearns (22) de montrer que dans le cas des photooxydes d'hydrocarbures aromatiques l'importance de la réaction de "rétrophotooxydation" est d'autant plus grande que l'énergie de résonance de l'hydrocarbure libéré est plus élevée. Des considéra-

tions analogues peuvent justifier du rôle accru de cette réaction lorsque l'on considère successivement les cas des endoperoxydes cyclopentadiéniques (libération d'oxygène pratiquement nulle), de l'endoperoxyde 30 du pentaphénylfulvène (25%), de l'endoperoxyde du pentaphénylpyrrole où elle devient pratiquement totale (17).

3) L'isomérisation du photooxyde 30 de pentaphénylfulvène en le peroxyde 1-2 32 se distingue des modes d'évolution du photooxyde 30 précédemment rappelés, en ce qu'elle nécessite l'intervention d'un acide ou d'un solvant comme le méthanol.

C'est ainsi que le photooxyde 30 n'est pas transformé en peroxyde 1-2 par dissolution dans le benzène pur à la température ordinaire, le chauffage au reflux de cette solution conduisant à l'isomérisation en bis-époxyde en même temps qu'à une régénération partielle du fulvène 29. En revanche, à température ordinaire, l'addition d'acide p. nitrobenzoïque, de chlorure de zinc ou de méthanol à la solution benzénique du photooxyde 30, provoque la précipitation rapide et pratiquement intégrale du peroxyde 1-2 32.

On pouvait dès lors se demander si l'isomérisation du peroxyde 1-4 en peroxyde 1-2 ne résultait pas d'une simple catalyse acide. Une telle hypothèse avait, par exemple, été faite dans le cas du réarrangement d'endoperoxydes anthracéniques et naphtaléniques ( fig. VI). Il avait, en effet, été observé que l'isomérisation des peroxydes A en les aldéhydes-esters D était facilitée par l'addition de réactifs acides et ralentie quand augmentait la basicité du milieu. Le mécanisme proposé pour ce réarrangement faisait intervenir l'intermédiaire ionique B se cyclisant en le dioxétanne C, celui-ci, non isolé, fournissait l'aldéhyde-ester D par une coupure s'accompagnant de luminescence.

L'hypothèse qu'un mécanisme analogue (fig. VI) était le seul responsable de l'isomérisation du photooxyde 30 en le peroxyde 32,

se heurte néanmoins à quelques constatations expérimentales.

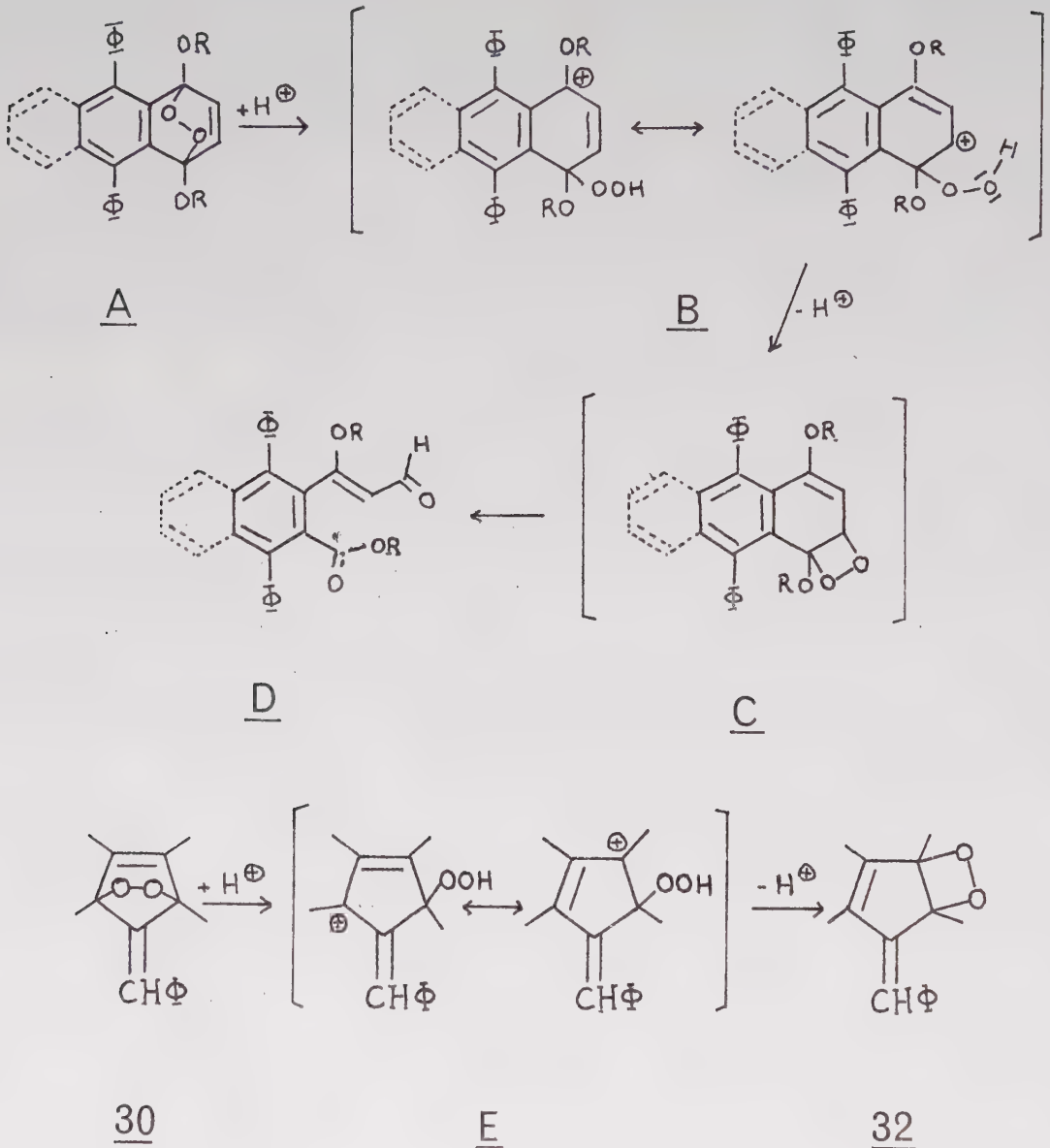



fig. 6

D'une part, on observe (cf TableauII) que la transformation de 30 en 32 n'est pas stoppée, ni même ralentie, quand on opère en présence de soude méthanolique. D'autre part, en aucun cas on ne note la formation des méthoxy- ou hydroxy-hydroperoxydes qui devraient résulter de la méthanolyse ou de l'hydrolyse des peroxydes entrant en jeu, par attaque de l'intermédiaire ionique E.

Avant de proposer un autre mécanisme rendant mieux compte de l'isomérisation du photooxyde 30 en le peroxyde 1-2 32 il convient de faire état d'autres remarques expérimentales.

En effet, si la transformation de 30 en 32 s'effectue également bien (cf Tableau I) sous l'action du méthanol ou de l'éthanol, elle ne se produit pas à un degré appréciable par action de l'isopropanol à température ordinaire. Elle a lieu à température plus élevée ( 100°C ) comme le montre la formation (30%) de la dicétone 33 qui est le produit d'isomérisation thermique du peroxyde 1-2 32, mais elle est alors concurrencée par l'isomérisation (23%) du photooxyde 30 en bis époxyde 31 et par la dissociation (13%) de 30 en fulvène et oxygène.

Comme l'isopropanol est à la fois un solvant moins protique ($K_i = 10^{-20,8}$) et moins dissociant ($\varepsilon = 18,3$) que le méthanol ($K_i = 10^{-16,7}$, $\varepsilon = 32,6$), la question restait posée de savoir lequel des deux facteurs - polarité ou proticité - était déterminant dans l'isomérisation de 30 en 32. Une réponse semble donnée dans le fait que des solvants aprotiques polaires tels que le nitrométhane ($\varepsilon = 35,9$) ou l'acétonitrile ($\varepsilon = 36,2$) n'induisent pas cette transformation.

Ainsi, bien que le facteur essentiel du réarrangement du photooxyde 30 en peroxyde 1-2 32 semble être la proticité du milieu ou la présence d'agents acides ( p $NO_2C_6H_4CO_2H$, $ZnCl_2$), il ne paraît cependant pas, comme on l'a vu plus haut, que soit entièrement satisfaisante l'hypothèse du mécanisme zwitterionique schématisé fig. VI.

On est, par suite, amené à envisager que ce réarrangement procède d'une réaction concertée à quatre électrons : addition d'une liaison $\sigma_{C-O}$ sur la liaison éthylénique du cycle pentagonal. Dans cette hypothèse, le rôle favorisant d'un milieu protique serait de

diminuer l'énergie des liaisons C-O par solvatation du pont peroxydique, c'est-à-dire d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction.

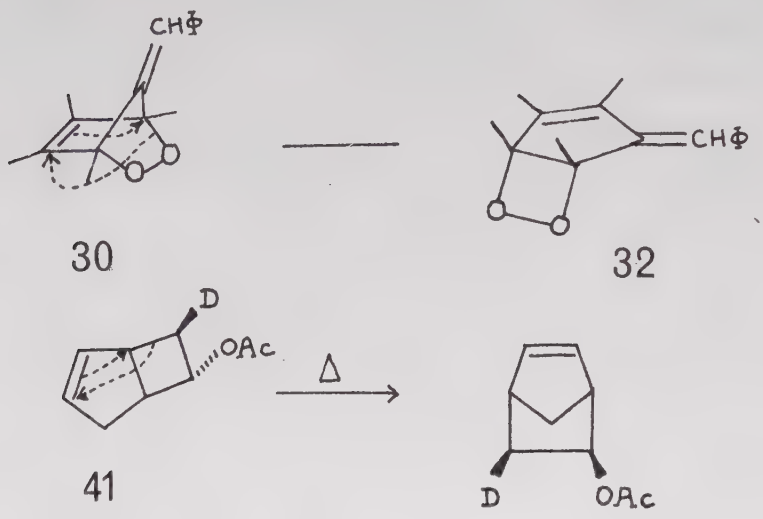



fig. 7

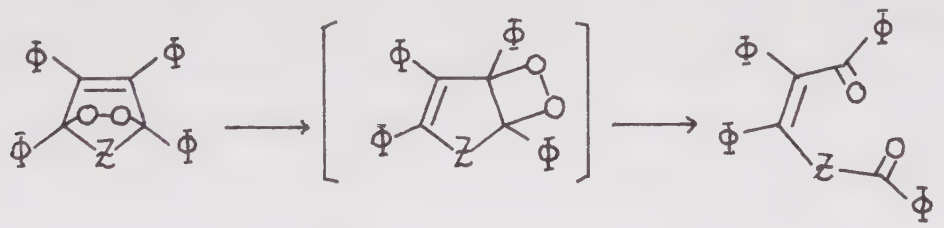
On peut formellement rapprocher le réarrangement de 30 en 32 de celui qui a été observé à haute température dans le cas du composé 41 (fig. VII) où le caractère concerté de la réaction (suprafacial sur la liaison $\sigma$, antarafacial sur la liaison $\pi$ ) a été mis en évidence par sa stéréospécificité (23). Une telle information ne peut évidemment être obtenue en ce qui concerne le peroxyde 1-2 32 puisque l'inversion de configuration s'effectuerait alors au niveau d'un atome d'oxygène.

Quant au fait qu'un seul des peroxydes stéréoisomères 32a et 32b (fig. III) soit effectivement obtenu, il est probable qu'il trouve essentiellement son origine dans des contraintes stériques. L'analyse de celles-ci est difficile dans le cas de ces molécules très substituées et très encombrées, et ne peut en l'occurrence permettre de trancher entre

les divers mécanismes proposables.

4) Enfin, quel que soit le processus impliqué dans le passage du photooxyde 30 au peroxyde 32, un facteur énergétique favorisant est à considérer. En effet les deux liaisons éthyléniques, qui sont isolées dans le photooxyde 30, forment dans le peroxyde 32 un motif trans-butadiénique 1, 2, 4 triphénylé dont l'énergie de délocalisation peut être estimée à quelques 5 kcal./mole (24), phénomène dont l'intervention est certainement susceptible de faciliter la réaction d'isomérisation.

L'aspect favorisant de ce facteur énergétique est par ailleurs mis en évidence lorsque l'on compare le comportement du photooxyde de pentaphénylfulvène 30 à celui du photooxyde de pentaphénylcyclopentadiène 1 : dans les conditions où le photooxyde 30 s'isomérise en le peroxyde 32, le photooxyde 1 reste inaltéré. En revanche un certain nombre d'exemples (17, 18, 25) montrent que des photooxydes d'hétérocycles pentagonaux 42 subissent des réarrangements (fig. VIII) pour lesquels on peut postuler l'intervention d'intermédiaires dioxétanniques, la formation de ces derniers pouvant être favorisée par la conjugaison qu'elle fait naître entre l'hétéroatome (O ou N) et la liaison éthylénique.



Z = O, N-R

fig. 8

De même, la formation d'un peroxyde 1-2, qui semble être impliquée dans l'isomérisation des peroxydes 1-4 d'anthracènes ou de naphtalène 1-4 dialkoxylés (16), est sans doute favorisée par la conjugaison qui apparait entre une liaison éthylénique et le noyau naphtalénique ou

benzénique (cf. fig. VI).

## IV - CONCLUSION

Même si, comme il est de règle, les détails des mécanismes rendant compte des différents types d'évolution des photooxydes de cyclopentadiènes et de fulvènes ne sont proposés qu'en tant que tentatives d'explication, l'ensemble des résultats expérimentaux exposés dans le premier et le deuxième chapitre, amène en revanche à quelques conclusions non ambigües.

En premier lieu, il faut distinguer d'une manière nette entre les comportements photochimiques et thermiques des endoperoxydes. Dans tous les cas étudiés au premier et au deuxième chapitre, l'irradiation des photoendoperoxydes 1-4 provoque leur isomérisation en bis-époxydes, l'unicité et les hauts rendements de cette réaction suggérant qu'elle est de type concerté.

Il en est tout autrement lorsque ces mêmes photooxydes sont soumis à l'action de la chaleur. Trois types de réactions ont été observés dont l'importance relative est fonction de la nature des substituants portés par le carbone méthénique du cycle pentagonal. Ce sont, l'isomérisation en bis-époxydes (tétraphényl- et éthyltétraphénylcyclopentadiène), la coupure du cycle pentagonal au niveau du carbone méthénique (pentaphényl- et méthylpentaphénylcyclopentadiène) et la régénération du diène pentagonal avec libération d'oxygène (pentaphénylfulvène).

Enfin, l'isomérisation du peroxyde 1-4 en peroxyde 1-2 dans le cas du pentaphénylfulvène, résulte de toute évidence d'un processus différent des précédents. Elle exige en effet la présence d'agents protiques et se produit alors dans des conditions très douces. Il est possible d'envisager pour cette réaction, soit un mécanisme ionique (cf. fig. VI) soit un mécanisme concerté à quatre électrons (cf. fig. VII), cette dernière hypothèse nous paraissant actuellement plus vraisemblable. Nous n'avons noté

jusqu'ici cette isomérisation que dans le seul cas du photooxyde de pentaphénylfulvène. Mais étant donné la relative stabilité du peroxyde 1-2 isolé, il est à présumer qu'elle pourra être également observée dans les cas, nombreux, où les réarrangements de peroxydes 1-4 laissent présumer de l'intervention de peroxydes 1-2.

# CHAPITRE II

# PARTIE EXPÉRIMENTALE

## CHAUFFAGE DU PHOTOOXYDE DE PENTAPHÉNYLFULVÈNE 30 DANS LE XYLÈNE.

0,040 g de photooxyde 30 (2) fraîchement préparé sont chauffés 15 minutes à 100°C dans du xylène. La solution rougit, et par refroidissement, précipite un produit incolore qui est lavé à l'éther et séché sous vide. On obtient ainsi 0,020 g de cristaux incolores, Fi. = 252°C; identifiés au bis-époxyde de pentaphénylfulvène 31 (2) par I.R. et fusion mélangée. La chromatographie sur couche mince de silice de la liqueur mère permet d'isoler à côté de 0,002 g de bis-époxyde 31, 0,009 g (25%) de pentaphénylfulvène 29.

## ACTION DES AGENTS PROTIQUES SUR LE PHOTOOXYDE DE PENTAPHÉNYLFULVÈNE 30.

L'isomérisation du photooxyde 30 en le peroxyde 1-2 32 a été effectuée en dissolvant le photooxyde 30 dans les milieux suivants : benzène-méthanol (1-1), benzène-éthanol (1-1), benzène saturé en acide p.nitrobenzoïque, benzène saturé en $ZnCl_2$, benzène-soude méthanolique à 2,5% (1-1).

Le processus expérimental est toujours le même : le photooxyde 30 est dissous dans le milieu protique et, au bout d'une minute apparaît un précipité légèrement jaune. On laisse la réaction évoluer pendant environ une heure, puis on centrifuge afin de recueillir les cristaux précipités. Ceux-ci sont abondamment lavés au méthanol puis séchés sous vide. On obtient ainsi, avec des rendements avoisinant 85%, le peroxyde 1-2 32 sous forme de cristaux légèrement jaunes, Fi. 150°C (déc.) avec luminescence bleu-vert, libérant l'iode d'une solution de KI dans le mélange acide acétique chloroforme.

I. R. (KBr) pas de bandes fonctionnelles attribuables à des fonctions carbonyles ou hydroxyles.

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ 323 nm, log $\varepsilon$ = 4, 33.

Analyse / Calc. % : C 88, 13 H 5, 35
Tr. % : 88, 14 5, 38.

CHAUFFAGE DU PHOTOOXYDE DE PENTAPHÉNYLFULVÈNE 30 DANS L'ISOPROPANOL.

0, 055 g du photooxyde 30 sont chauffés au reflux de l'isopropanol. Au refroidissement, il précipite de la solution rouge foncé des cristaux incolores qui sont séchés sous vide fournissant ainsi 0, 013 g de bis-époxyde 31 (23%).

La chromatographie de la liqueur mère fournit 0, 016g de dicétone 33 (30%) et 0, 007 g de pentaphénylfulvène 29 (13%).

STRUCTURE DU BIS-ÉPOXYDE 31 : OXYDATION PAR L'OZONE EN LE CÉTO-BIS-ÉPOXYDE 34 (19).

0, 1 g du bis-époxyde 31 en solution dans l'acétate d'éthyle sont soumis pendant une demi-heure à un barbotage d'air enrichi en ozone. La solution est lavée au bicarbonate aqueux et à l'eau et extraite à l'éther. La solution organique, après séchage sur $SO_4Mg$, fournit par évaporation 0, 06 g (76%) du céto-bis-époxyde 34 (19), $F_i$ =192°C identifié par fusion mélangée et spectroscopie I. R. à un échantillon authentique. La solution alcaline est acidifiée et extraite à l'éther, séchée sur $SO_4Mg$, évaporée. On obtient ainsi 0, 002 g d'acide benzoïque (8%).

## PROPRIETES CHIMIQUES DU PEROXYDE 1-2 32

### a) Scission thermique

0, 03 g de peroxyde 1-2 32 sont chauffés au reflux du benzène. Après évaporation il cristallise de l'éther isopropylique des cristaux légèrement jaunes qui sont séchés sous vide. On obtient 0, 015 g de dicétone 33 (50%), Fi. =165°C.

### b) Réduction en le diol 35

#### 1°) Par l'iodure d'ammonium

0, 1 g de peroxyde 1-2 sont mis en suspension dans une solution de 1 g d'iodure d'ammonium dans 10 $cm^3$ d'alcool méthylique purgé à l'azote. Le récipient est hermétiquement clos à l'aide de parafine et la solution soumiseà agitation. Au bout de 24 heures, la solution est limpide et rouge foncé. L'iode libéré est décoloré par 33 $cm^3$ de thiosulfate de sodium $10^{-2}$M (80%). La solution est lavée à l'eau et extraite à l'éther, séchée sur $SO_4Mg$, et par évaporation il cristallise un composé incolore qui est séché sous vide. On obtient ainsi 0, 061g du diol 35.

#### 2°) Par la thiourée (27)

0, 06 g de peroxyde 1-2 32 et 0, 1 g de thiourée sont dissous dans le mélange benzène-méthanol (1-1). Aussitôt un louche apparait qui va en s'amplifiant jusqu'à rendre la solution opaque (il s'agit d'une précipitation de soufre colloïdal (27)). Lorsque la réaction est terminée, la solution est lavée à l'eau et extraite à l'éther. La chromatographie sur couche mince de la phase organique permet d'isoler 0, 055 g (90%) du diol 35.

DIOL 35 : DIHYDROXY-1, 2 PENTAPHENYL-1, 2, 3, 4, 6 DIHYDRO-1, 2 FULVENE.

Cristaux incolores, Fi = 218°C.

Le spectre I. R. d'une solution $6.10^{-3}$M de 35 dans $CCl_4$ comporte trois bandes d'hydroxyles associés à 3575, 3552 et 3500 $cm^{-1}$. L'évolution des intensités respectives de ces trois bandes lorsque croit la dilution de la solution montre que l'on peut attribuer les bandes à 3575 et 3552 $cm^{-1}$ à des hydroxyles associés intramoléculairement, et la bande à 3500 $cm^{-1}$ à un hydroxyle associé intermoléculaire.

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ : 330 nm, log $\varepsilon$ = 4, 49.

RMN ($CDCl_3$) : 25H (m) entre 7, 6 et 6, 8 ppm
1H (s) à 6, 75 ppm
2H (s) à 3, 9 et 3, 96 ppm échangeables à $D_2O$.

Propriétés chimiques du diol 35.

a) Oxydation par l'ozone : cétodiol 36 (4).

0, 084 g du diol 35 sont dissous dans du chlorure de méthylène à -60°C et soumis à l'action d'un courant d'oxygène enrichi en ozone. Lorsque le produit de départ a disparu, la solution est purgée à l'azote, additionnée de 0, 1 g de triphénylphosphine. Une heure après, elle est chromatographiée sur couche mince de silice et fournit ainsi 0, 015 g (20%) du cétodiol 36, Fi = 210°C identifié à un échantillon authentique (4) par I. R. et fusion mélangée.

b) Oxydation par le tétracétate de plomb : dicétone 33 .

0, 055 g de diol 35, 0, 050 g de carbonate de sodium, 0, 120 g de tétracétate de plomb sont mis en suspension dans du benzène anhydre sous agitation. Lorsque le diol 35 a disparu, la solution jaune est lavée à l'eau, extraite à l'éther. La phase organique est séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. Il cristallise de l'éther isopropylique des cristaux légèrement jaunes qui sont lavés à l'éther isopropylique et séchés. On obtient ainsi 0, 030 g (55%) de cristaux légèrement jaunes, Fi. = 165°C (déc.) de dicétone 33.

L'action de l'acide périodique dans le THF sur le diol 35 fournit le même composé 33 avec un rendement très voisin.

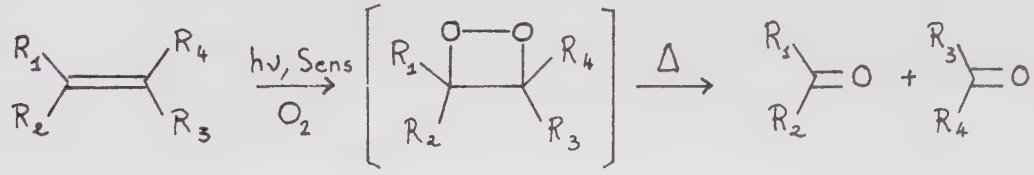
Analyse : Calc. % : C 88, 13 H 5, 35
Tr. % : 87, 96 5, 37.

I. R. (KBr) : $\nu_{C=O} = 1655\ cm^{-1}$.

# CHAPITRE III

## I - INTRODUCTION

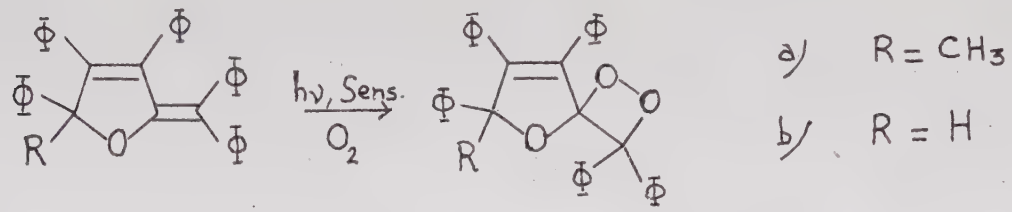
Il est connu que l'action de l'oxygène photochimiquement excité sur une oléfine peut se traduire par une coupure oxydante de la double liaison en deux motifs carbonylés. Les auteurs qui ont étudié cette réaction, postulent généralement (par exemple, 28, 29, 30) l'intervention intermédiaire de peroxydes 1-2. Récemment (31), lors d'études sur la photooxydation d'énamines, C. Foote et J. Wei Ping Ling ont pu mettre en évidence par RMN à basse température, la présence d'intermédiaires endoperoxydiques dont la structure exacte n'a pu être précisée.




Or, les résultats acquis lors de l'isomérisation de l'endoperoxyde 1-4 du pentaphénylfulvène 30 en endoperoxyde 1-2 32 (cf. Chapitre II) établissaient que de tels peroxydes 1-2 étaient relativement stables à l'état cristallisé et à température ordinaire lorsqu'ils étaient lourdement substitués par des restes phényles. Nous avons, par suite, tenté d'isolé des peroxydes 1-2 par photooxydation d'oléfines ainsi substituées. En outre, afin de mettre à profit le caractère électrophile de l'oxygène singulet (32), nous avons choisi des oléfines substituées par des groupements électrodonneurs dont l'effet devait être d'accélérer la réaction de photo-

oxydation et de permettre d'opérer à basse température.

Nous présentons ici les résultats concernant le cas des éthers d'énols particulièrement réactifs que sont les méthylènedihydrofurannes 28a et 28b, dont la photooxydation sensibilisée à basse température (-70°C) conduit aux peroxydes 43a et 43b isolés sous forme de cristaux incolores.




28 43

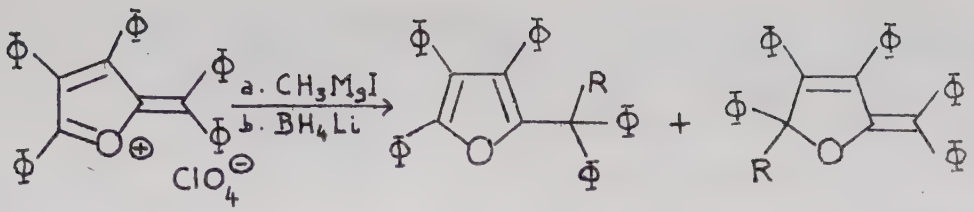
fig. 1

## II - RESULTATS

### A - PREPARATION ET STRUCTURE DES METHYLÈNEDIHYDROFURANNES 28.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le perchlorate de pentaphényloxoniafulvène 5 conduit au mélange du furanne 27 (29%) et du méthylènedihydrofuranne 28a (51%) (cf. Chapitre I), cependant que l'action du borohydrure de lithium sur le même perchlorate conduit au furanne 6 (40%) et au méthylène dihydrofuranne 28b (44%).

Le furanne 6 était déjà connu (5), et la structure du furanne 27 a été établie au chapitre I.




5

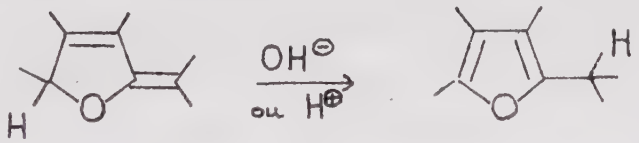
a. 27 R = $CH_3$
b. 6 R = H

28

fig. 2

Les méthylènes dihydrofurannes 28 étaient des composés nouveaux.

La structure de 28b (R=H) a été démontrée par ses propriétés spectroscopiques (cf. Partie expérimentale) et par sa facile isomérisation en le furanne 6 par action des acides ou des bases.




28b 6

Quant à 28a (R=$CH_3$), sa structure a été établie en fonction de ses propriétés spectroscopiques (cf. Partie expérimentale) et de son oxydation par l'ozone en la lactone 44a (92%), en benzophénone (48%) et en peroxyde de benzophénone 45 (45%) (33). La lactone 44a n'était pas connue, sa structure a été établie par examen de ses propriétés spectroscopiques et par une synthèse indépendante, parallèle à celle qui fut décrite par Dilthey pour 44b (34).

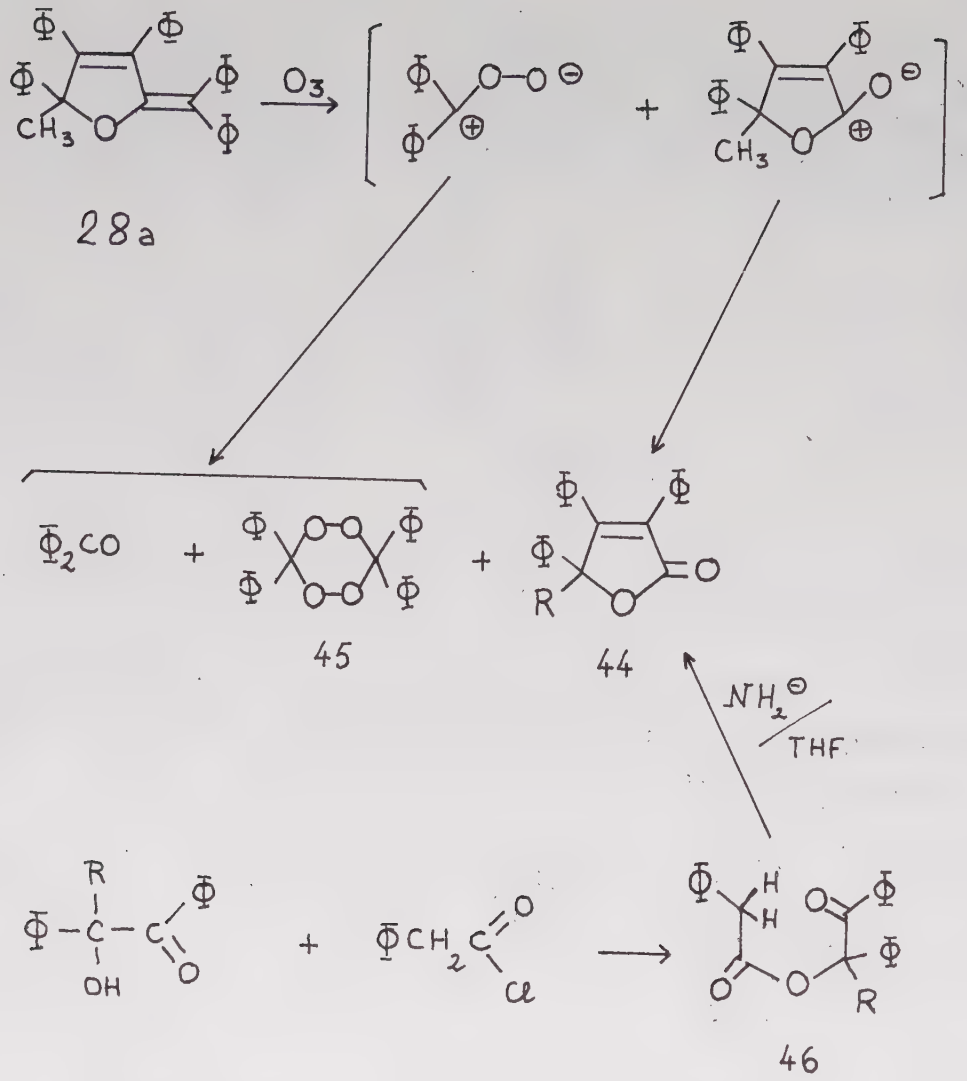



fig. 4

## B - COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DES MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNES 28.

Avant d'étudier la photooxydation des méthylènedihydrofurannes 28 nous nous sommes inquiétés de leur photosensibilité, afin de déterminer quels types de filtres et de sensibilisateurs il convenait d'employer dans les réactions de photooxydation.

L'irradiation du méthylènedihydrofuranne 28b (R=H) en solution dans le benzène sous atmosphère d'azote conduit à la pentaphényl-cyclopenténone 47 (64%) déjà connue (35), alors que l'irradiation de 28a ($R=CH_3$) dans les mêmes conditions laisse ce composé inchangé.

Une telle photoisomérisation de méthylènedihydrofuranne en cyclopenténone n'avait jamais été observée. On peut la rapprocher de la photoisomérisation du tétraphényl-2, 2, 4, 5 dihydro-2, 3 furanne 49 en la cétone cyclopropanique 50 (36) réaction pour laquelle il a été postulé un mécanisme radicalaire (37) schématisé fig. V.

Dans le cas des composés 28, cela amènerait à supposer une rupture homolytique d'une liaison éther conduisant au diradical 48, susceptible de se cycliser sous les formes mésomères 48α ou 48β. Dans le cas de 28b (R=H), la cyclisation sous la forme 48β conduirait à la cétone 47, alors que pour 28a ($R=CH_3$), l'encombrement stérique serait tel que la cyclisation de la forme 48α serait très largement favorisée, ce qui expliquerait la non réactivité apparente du composé 28a.

## C - PHOTOOXYDATION DES MÉTHYLÈNEDIHYDROFURANNES 28

Les méthylènedihydrofurannes 28 ont été photooxydés à -70°C en solution dans l'acétone saturée en bleu de méthylène (sensibilisateur). Afin d'éviter les photoisomérisations dont il a été question plus haut, les radiations de longueurs d'onde inférieures à 480 nm sont éliminées en interposant une solution 6M de chromate de potassium entre l'arc à mercure haute pression et la solution à irradier. Le déroulement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince

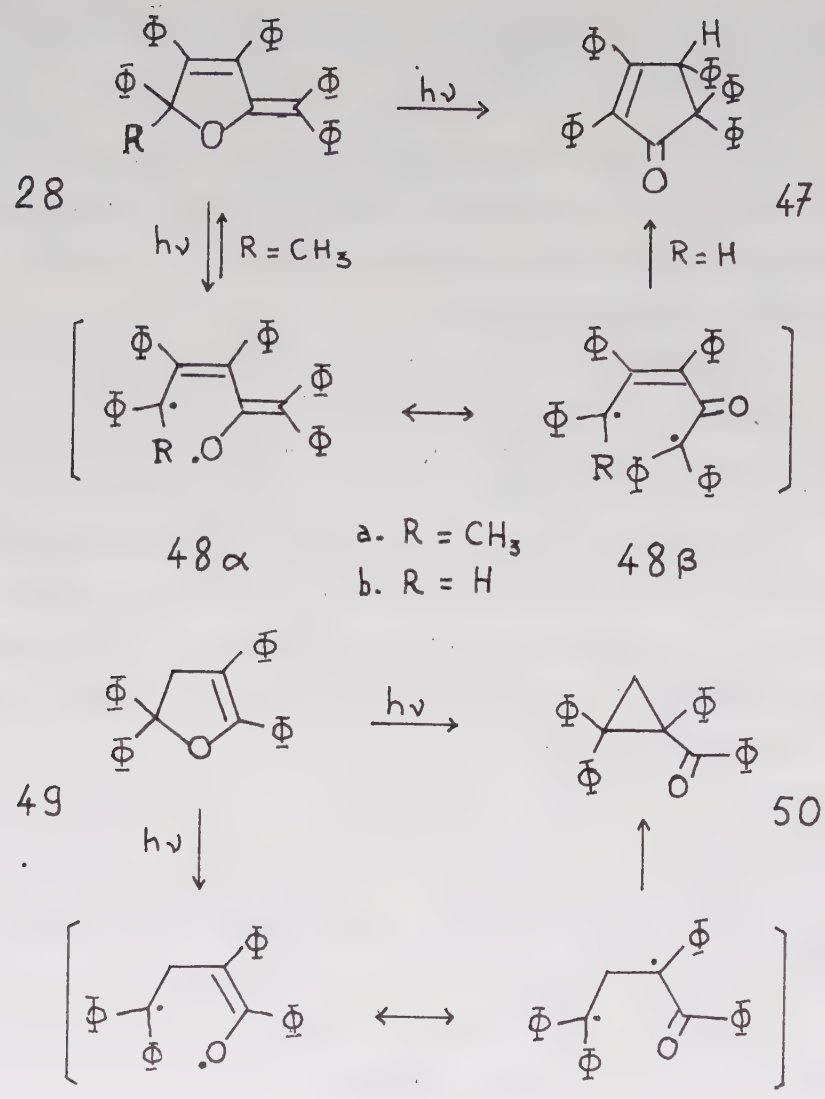



fig. 5

de silice . Lorsque le composé de départ a disparu, la solution est additionnée d'éther et lavée à l'eau jusqu'à élimination du bleu de méthylène. Par évaporation sous vide à 0°C de la phase organique, on obtient des cristaux incolores qui sont lavés abondamment au méthanol et séchés sous vide.

On isole ainsi les peroxydes 43a et 43b avec des rendements de l'ordre de 80%. (cf Fig. I).

## D - STRUCTURE DES PEROXYDES 43

Les peroxydes 43 sont isolés à l'état de cristaux incolores, forme sous laquelle ils sont stables à température ordinaire. L'analyse centésimale (cf. Partie expérimentale) montre qu'ils résultent de l'addition d'une molécule d'oxygène sur les méthylènedihydrofuranes 28. Leur caractère peroxydique est mis en évidence par le fait qu'ils libèrent l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium. Leur spectre d'absorption ne comportant aucun signal attribuable à des fonctions hydroxyles ou carbonyles, la structure d'endoperoxyde se trouve donc établie pour les composés 43.

Le spectre de RMN du photooxyde 43a ($R=CH_3$), où l'on relève deux signaux pour le groupement méthyle, montre qu'en fait le peroxyde 43a est un mélange (1-2) de deux isomères. Ce résultat n'est pas pour surprendre puisque l'attaque de l'oxygène peut s'effectuer d'un côté ou de l'autre de la molécule dissymétrique 28a (df. Fig. VI). Une analyse analogue n'a pu être effectuée pour le photooxyde 43b (R=H), ce composé s'étant révélé trop peu soluble pour qu'un enregistrement satisfaisant de son spectre de RMN puisse être effectué.

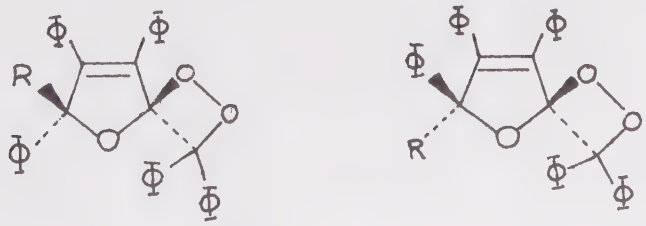


fig. 6

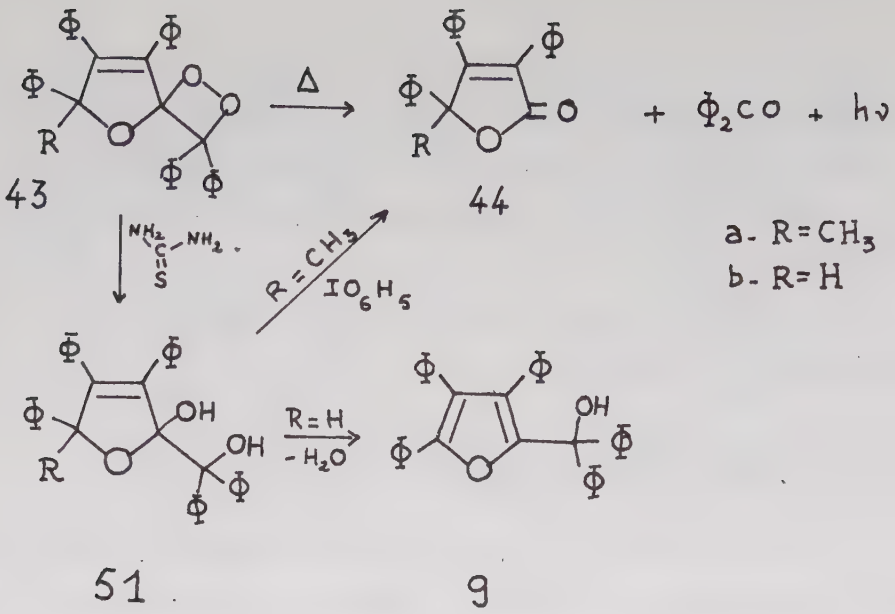



fig 7

Par chauffage à sec ou en solvant les peroxydes 43 se décomposent quantitativement en les lactones 44 et benzophénone, décomposition qui est accompagnée d'une luminescence bleue (Fig. VII).

Le peroxyde 43a est réduit en le diol 51a par action de la thiourée dans le mélange benzène-méthanol (64%) et par la triphénylphosphine dans l'éther (70%).

La structure proposée pour le diol 51a est en accord avec ses propriétés spectroscopiques (cf. Partie expérimentale), et avec le fait qu'il est oxydé par l'acide periodique dans le THF en lactone 44a (94%) et benzophénone (90%).

Lorsque l'on réduit le peroxyde 43b (R=H) dans des conditions similaires, on obtient, non pas le diol 51b, mais l'alcool furannique 9 (4) qui en dérive par déshydratation. Le diol 51b se forme bien lors de la réaction, comme le montre l'analyse par chromatographie sur couche mince, mais il est trop peu stable pour être isolé et se déshydrate lors des essais de purification (Fig. VII).

Il est à remarquer que, bien que le photooxyde 43a ($R=CH_3$) soit un mélange de deux isomères, sa réduction, aussi bien par la thiourée que par la triphénylphosphine ne conduit qu'à un seul diol 51a, comme le montre le spectre de RMN de ce composé. Plusieurs explications peuvent être trouvées à ce phénomène. On peut tout d'abord supposer qu'un second isomère de 51a soit effectivement formé, mais qu'il se trouve en quantité insuffisante dans les cristaux isolés pour être décelé par la RMN . Une seconde explication peut être fournie par la nature même du diol 51a : en effet, les deux isomères hémicétaliques A et B dont on peut envisager l'obtention par réduction des deux isomères de 43a ont la même forme tautomère cétonique C et on peut supposer que par l'intermédiaire de cette tautomérie le double équi-

libre soit déplacé en faveur du diol le plus stable (cf. Fig. VIII)

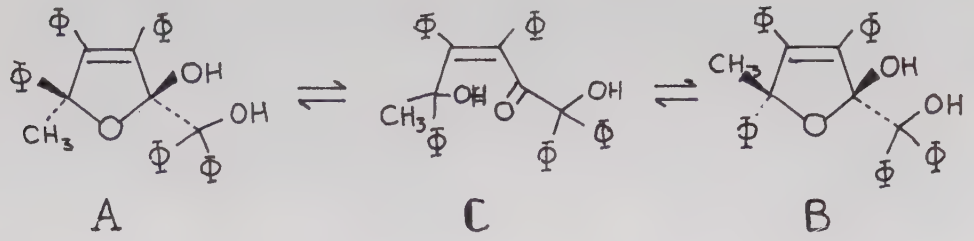



fig. 8

L'ensemble des propriétés spectroscopiques et chimiques des peroxydes 43 est en accord avec une structure de peroxyde 1-2. Cependant on pouvait hésiter pour ces composés entre les structures de perépoxyde A (38) de dioxétanne B ou de formes polymères C (fig. IX).

En ce qui concerne le peroxyde 43a ($R=CH_3$), la structure polymère a été écartée par les résultats de la cryométrie dans le benzène qui confèrent à ce peroxyde une masse moléculaire de 470 (calculé, M=508). La mesure de la masse moléculaire du peroxyde 43b (R=H) par cryométrie n'a pu être réalisée en raison de l'insolubilité de ce composé. D'autre part, l'analyse chromatographique sur couche mince de silice des peroxydes 43 montre que ces composés sont fortement élués par le benzène, ce qui ne paraît pas compatible avec une structure dipolaire comme celle de perépoxyde A. Nous avons par suite attribué, en première analyse, la structure dioxétannique B aux peroxydes 43, ce que seule une étude aux rayons X pourrait permettre de confirmer.

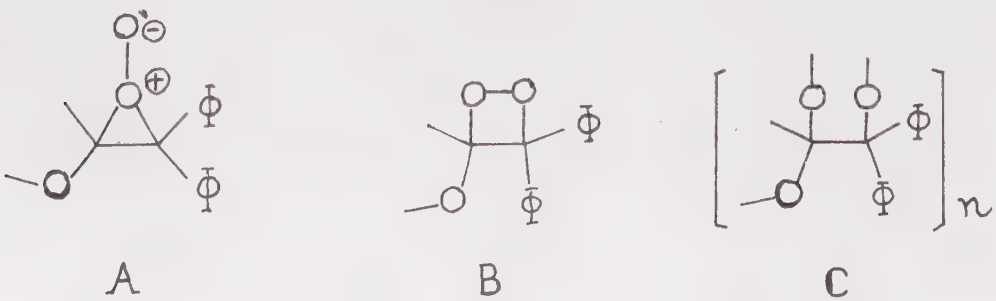



fig. 9

Un certain nombre d'auteurs (par exemple 39, 40, 41) ont postulé que la luminescence qui accompagne les réactions où semblent impliqués des peroxydes 1-2, serait due à la désactivation d'une expèce carbonylée produite dans un état excité. Kopecky a vérifié cette hypothèse en analysant la lumière émise lors de la décomposition thermique de peroxydes 1-2 produits chimiquement par action des bases sur des α halogéno-hydroperoxydes(42)(Fig. X). Cette étude a permis de montrer que la

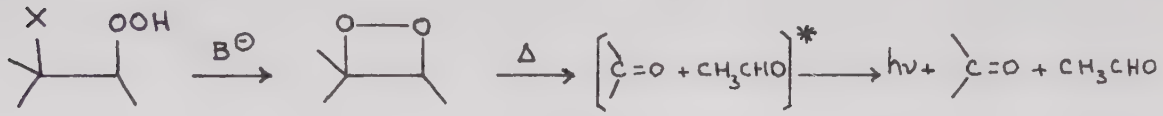



fig. 10

luminescence est constituée par l'émission de fluorescence des composés carbonylés formés lors de la thermolyse des dioxétannes et par la désactivation d'excimères de ces composés carbonylés (43). En outre, par des transferts d'énergie, Kopecky a montré, que dans le milieu où est effectué le chauffage du dioxétanne, se trouvaient à la fois des composés carbonylés dans des états excités singulets et dans des états excités triplets, ces derniers provenant des premiers par conversion interne.

Dans le cas des peroxydes 43, la lumière bleue émise lors de leur décomposition thermique pouvait provenir soit de la fluorescence des composés carbonylés, lactones 44 et benzophénone, soit de leur phosphorescence, soit éventuellement de la désactivation d'un complexe lactone-benzophénone produit dans un état excité.

La luminescence accompagnant la thermolyse de 43a s'est révélée trop faible et surtout trop irrégulière pour être enregistree. Cependant, l'addition de diphénylisobenzofuranne dans le milieu où est effectuée cette décomposition provoque l'apparition d'une luminescence bleu-vert beaucoup plus intense, qui a pu être enregistrée et qui est identique à la fluorescence de l'isobenzofuranne (482nm). Cela prouve, en accord avec les observations de Kopecky, que la thermolyse de 43 donne lieu pour partie au moins à la formation d'espèces excitées à l'état singulet.

Par ailleurs, en supposant que la décomposition de 2 donne lieu à la formation de benzophénone excitée il devait être possible de mettre cette formation en évidence par des moyens chimiques. Nous savons en effet que l'irradiation de la benzophénone l'excite dans un état singulet de faible durée de vie qui se convertit ( $\rho = 100\%$) en état triplet, ce dernier réagissant sur les donneurs d'hydrogène, pour conduire quantitativement au benzopinacol. Par suite, si la décomposition de 2 donnait lieu à la formation de benzophénone excitée, cette dernière devrait conduire au benzopinacol quand le solvant de décomposition est l'isopropanol. Or le chauffage de **43a** ne conduit qu'au mélange équimoléculaire de lactone **44a** et de benzophénone sans que puisse être décelée la présence de benzopinacol.

Il faut donc supposer que la décomposition thermique de **43a** conduit, soit à la formation de lactone **44a** excitée et de benzophénone à l'état fondamental et alors la lumière émise serait due à la désactivation de la lactone, soit à la formation d'un complexe lactone-benzophénone dans un état excité, qui serait responsable de la luminescence observée.

## III - DISCUSSION

L'ensemble des résultats qui viennent d'être présentés appelle un certain nombre de remarques.

En premier lieu, la facile photooxydation des méthylènedihydrofurannes 28, c'est à dire, leur réactivité vis à vis de l'oxygène singulet, tient sans doute à ce que le rôle électrodonneur de l'oxygène hétérocyclique est accru par la possibilité de délocalisation de la charge positive sur le cycle pentagonal, ce que l'on peut schématiser par l'in-

tervention de formes mésomères dipolaires schématisées fig. XI.

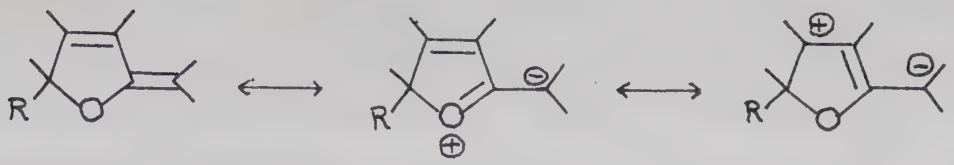


fig. 11

On pouvait par ailleurs s'étonner de la stabilité des dioxétannes 43 ($t_{1/2}$=4j. pour 43a et $t_{1/2}$= 24 h pour 43b (cf. Partie expérimentale)). Il avait été fréquemment postulé que l'étape première de la photooxydation des oléfines soit la formation de dioxétannes, mais jusqu'à présent de tels composés n'avaient pas été isolés et se trouvaient réputés très instables.

En fait, l'ouverture en motifs carbonylés du cycle dioxétannique, même si elle s'accompagne d'une libération considérable d'énergie aux environs de 200 kcal./mole (44) n'en demande pas moins une énergie d activation non négligeable de l'ordre de 25 kcal./mole (45). Par ailleurs, la fragilité de ce cycle, trouve sans doute davantage son origine dans la faiblesse de la liaison oxygène-oxygène, comme il est de règle chez les peroxydes, que dans une tension de cycle importante. En effet, on peut admettre que la tension du cycle dioxétannique est voisine de celle du cyclobutane, tout comme sont voisines les tensions de cycle d'un époxyde et d'un cyclopropane (46). Et, comme le montrent d'ailleurs des exemples récents (47, 48) apparus depuis ce travail (49), il est à présumer que d'autres cas d'isolement de peroxyde 1-2 seront signalés.

Une dernière question reste à débattre qui est celle du mécanisme de l'addition de l'oxygène excité singulet.

Un travail récent, déjà mentionné (48), a permis à Bartlett de montrer que dans le cas de la photooxydation d'oléfines non polarisées l'addition de l'oxygène singulet procède vraisemblablement d'un mécanisme concerté. En effet, cet auteur a établi que la photooxydation des diéthoxy-1, 2-éthylène cis et trans conduit respectivement aux dioxétannes érythro et thréo, stéréospécificité qui milite en faveur d'un mécanisme d'addition concerté 2 + 2.

Dans le cas d'oléfines polarisées comme les méthylènefurannes 28, on peut toutefois se poser la question de savoir si la photooxydation de ces composés procède, comme dans le cas étudié par Bartlett, d'un mécanisme d'addition concerté. Dans ce cas, la photooxydation de 28 a fournirait un mélange cinétiquement contrôlé des deux isomères de 43a. On peut également supposer que l'addition de l'oxygène excité sur 43a s'effectue en deux temps par l'intermédiaire d'un zwitterion selon le mécanisme schématisé ci dessous (fig. XII), auquel cas le mélange des deux isomères de 43a serait thermodynamiquement controlé.

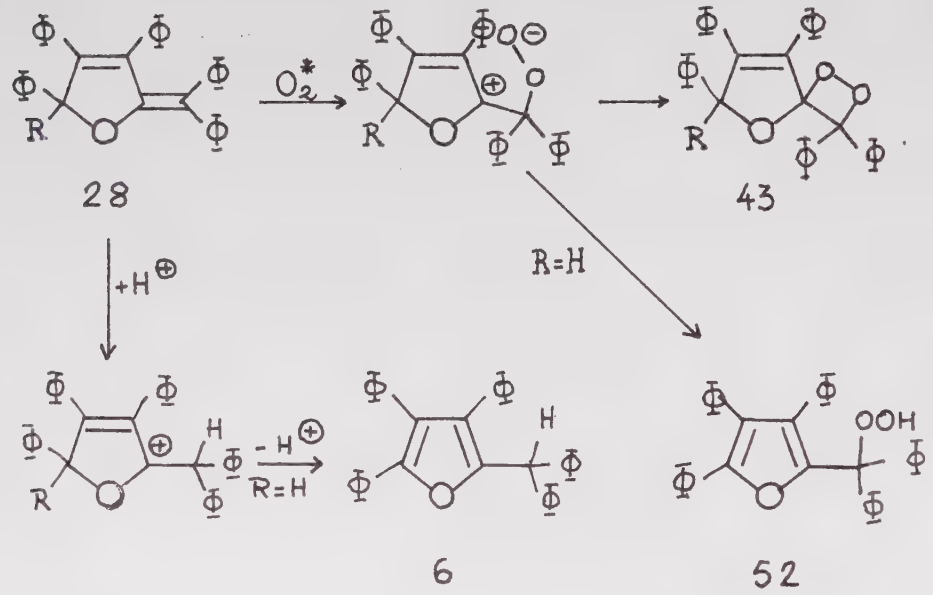



fig. 12

Bien qu'aucune réponse définitive ne puisse actuellement être fournie à cette question, il faudrait pour cela étudier la stéréospécificité de la photooxydation de méthylènedihydrofurannes dissymétriquement substituées sur le carbone exocyclique, on peut cependant supposer qu'une telle addition en deux temps de l'oxygène excité sur 28b (R=H) conduirait, non pas au dioxétanne 43b, mais à l'hydroperoxyde furannique 52, selon une réaction similaire à l'isomérisation acide de 28b (R=H) en le furanne 6 (Fig. XII).

Le fait que seul soit obtenu le dioxétanne 43b par photooxydation de 28b plaide donc en faveur d'un mécanisme concerté 2+2 pour l'addition de l'oxygène singulet aux méthylènedihydrofurannes 28.

# CHAPITRE III

# PARTIE EXPERIMENTALE

## PRÉPARATION DU MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNE 28b (R=H)

0, 140 g de perchlorate d'oxoniafulvène 5 (4) en suspension dans de l'éther anhydre sont traités par 0, 3 g de borohydrure de lithium. Après disparition du perchlorate, la solution jaune est hydrolysée puis extraite à l'éther. La chromatographie sur couche mince de silice de la phase organique permet d'isoler 0, 045 g (40%) de furanne 6 (5) et 0, 051 g (44%) de méthylène dihydrofuranne 28b, sous forme de cristaux jaunes $F_i$ = 184 °C.

Analyse : Calc. (%) : C 90, 8 H 5, 6 O 3, 5
Tr. : 90, 5 5, 5 3, 6

I. R. (KBr) : Pas de bandes hydroxyles, ni carbonyles.

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ : 345 nm log $\varepsilon$ = 4, 28
$\lambda_{max}$ : 280 nm log $\varepsilon$ = 4, 12

RMN ($CDCl_3$) : 25H (m) entre 6, 6 et 7, 6 ppm
1H (s) à 6, 5 ppm.

## MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNE 28a (R=$CH_3$)

La préparation de ce composé a été décrite dans la partie expérimentale du Chapitre I. Il se présente sous forme de cristaux jaunes : $F_i$ = 160°C.

Analyse : Calc. (%) : C 90,7 H 5,9 O 3,4
Tr. : 90,5 6,1 3,2

I.R. (KBr) : Pas de bandes hydroxyles ni carbonyles.

U.V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ : 345 nm, log $\varepsilon$ : 4,24
$\lambda_{max}$ :280 nm, log $\varepsilon$ : 4,09

RMN ($CDCl_3$) : 25H (m) entre 6,4 et 7,7 ppm
3H (s) à 1,95 ppm.

## DÉMONSTRATION DE STRUCTURE DES MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNES 28.

### A - MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNE 28a (R=$CH_3$)

1°) L'action d'un courant d'oxygène enrichi en ozone sur une solution jaune de 0,035 g de 28a dans 7 $cm^3$ de chlorure de méthylène provoque la décoloration de la solution. Après avoir purgé la solution à l'azote, la chromatographie sur couche mince de silice de cette dernière permet d'isoler 0,022 g de lactone 44a (92%), 0,006g de benzophénone (48%) et 0,0055g de peroxyde de benzophénone 45 (45%) (33).

2°) Lactone 44a

La lactone 44a se présente sous forme de cristaux incolores $F_i$ = 120°C.

Analyse : Calc. (%) C 84,6 H 5,5
Tr. 84,4 5,5

I.R. (KBr) : $\nu_{C=O}$ : 1755 $cm^{-1}$

U. V. ($Et_2O$) : $\lambda_{max}$ : 268 nm log = 4, 038

RMN ($CDCl_3$) : 15H (m) entre 6, 7 et 7, 7 ppm
3H (s) à 1, 95 ppm.

La lactone 43a a pu être synthétisée (40%) par action de l'amidure de sodium dans le THF sur le phénylacétate de méthyl-benzoïne, ce dernier ayant été préparé (10%) par action du chlorure d'acide phénylacétique dans la pyridine sur la méthyl-benzoïne.

B - MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNE 28b (R=H)

- A 0, 012 g du composé 28b est ajoutée une goutte d'HCl concentré. La solution primitivement jaune se décolore rapidement. La chromatographie analytique de la solution indique que seul s'est formé un composé de même Rf que le furanne 6 . La solution est lavée à l'eau, extraite à l'éther. La phase organique est séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. On obtient ainsi 0, 010 g (83%) du furanne 6 (5).

- 0, 005 g de 28b sont chauffés au reflux d'une solution à 10% de potasse dans le méthanol. Après décoloration la solution est lavée à l'eau, extraite à l'éther. La phase organique est séchée sur $SO_4Mg$ et évaporée. On obtient ainsi 0, 004g du furanne 6 (80%) (5).

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LE MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNE 28b (R=H)

0, 019 g de 28b en solution dans le benzène sont irradiés 3 heures sous atmosphère d'azote. La chromatographie de la solution permet d'isoler 0, 005g du composé de départ et 0, 009 g (64%) de pentaphénylcyclopenténone 47 (35).

L'irradiation de 28a (R=$CH_3$), dans les mêmes conditions, laisse ce composé inchangé.

## PHOTOOXYDATION DES MÉTHYLÈNE-DIHYDROFURANNES 28.

1°) 0, 120 g du méthylène-dihydrofuranne 28a ($R=CH_3$) sont dissous dans 30 $cm^3$ d'acétone saturée en bleu de méthylène. La solution est refroidie à -70°C et irradiée sous barbotage d'oxygène par un arc à mercure haute pression (Les radiations de longueurs d'onde inférieures à 480 nm sont éliminées en interposant une solution 6M de chromate de potassium). Au bout d'une demi-heure, une chromatographie sur couche mince de la solution montre que le composé de départ à disparu. La solution est alors lavée à l'eau et extraite à l'éther. L'évaporation de la phase organique à 0°C provoque l'apparition de cristaux incolores qui sont lavés trois fois au méthanol et séchés sous vide. On obtient ainsi 0, 115 g (90%) de photooxyde 43a.

2°) La photooxydation de 0, 1 g du méthylène-dihydrofuranne 28b (R=H) dans les mêmes conditions fournit, après le même traitement, 0, 09 g (83%) de photooxyde 43b.

## PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DES PEROXYDES 43

### A - PROPRIETES PHYSIQUES

Les peroxydes 43 se présentent sous forme de cristaux incolores, Fi ≃150°C (déc.) pour 43a et 43b, ces fusions s'accompagnant dans les deux cas de luminescence bleue pâle.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Analyse : | Calc. (%) | C | 85, 01 | H | 5, 55 |
| pour 43a ($R = CH_3$) | Tr. | | 85, 04 | | 5, 66 |
| | Calc. (%) | C | 84, 99 | H | 5, 30 |
| pour 43b (R = H) | Tr. | | 84, 6 | | 5, 5 |

I. R. (KBr) : Pas de bandes hydroxyles ou carbonyles ni pour 43a, ni pour 43b.

RMN : Le photooxyde 43b (R = H) est trop peu soluble dans $C_6D_6$, $CDCl_3$ ou DMSO $D_6$ pour qu'un enregistrement correct puisse être effectué.

Le spectre RMN ($C_6D_6$) de 43a (R = $CH_3$) comporte un multiplet entre 8 et 8, 3 ppm comptant pour deux protons, un autre multiplet entre 6, 5 et 7, 7 ppm comptant pour 23 protons et deux singulets à 1, 62 et 1, 8 ppm dont l'ensemble compte pour trois protons, le signal à 1, 6 ppm étant deux fois plus intense que celui à 1, 8 ppm. Celà montre que le peroxyde 43a isolé est le mélange de deux isomères, l'un étant deux fois plus abondant que l'autre.

Après une heure et demie de chauffage au reflux de $C_6D_6$ on n'observe plus que le signal (s) de la lactone 44a à 1, 58 ppm, comptant pour trois protons.

Cryoscopie dans le benzène

43b (R=H) s'est révélé trop insoluble pour qu'une détermination de masse par cryométrie dans le benzène puisse être effectuée.

La dissolution de 0, 093 g du photooxyde 43a ($R=CH_3$) dans 20 $cm^3$ de benzène provoque un abaissement de (0, 055 $\pm$ 0, 005)°C du point de congélation du benzène ce qui confère au photooxyde une masse voisine de 470 et plaide donc en faveur d'une forme monomère.

## B - PROPRIETES CHIMIQUES DES PEROXYDES 43

### 1°) Pouvoir oxydant

a) Réduction du peroxyde 43a ($R=CH_3$) : diol 51a.

0, 040g de peroxyde 43a sont traités par 0, 030g du thiourée dans 1 $cm^3$ de mélange benzène-méthanol (1-1). Aussitôt apparaît un

précipité de soufre colloïdal. Après disparition du composé de départ la solution est chromatographiée sur couche mince de silice. Après extraction il cristallise du cyclohexane 0,031 g (64%) du diol 51a. La RMN de ce composé révèle que les cristaux incolores isolés sont solvatés au cyclohexane à raison d'une molécule de cyclohexane pour deux molécules de diol. Lorsque le diol 51a est cristallisé de l'éther isopropylique, les cristaux isolés sont également solvatés et dans les mêmes proportions. Le broyage et le séchage prolongé sous vide ne permettent pas d'éliminer le solvant.

L'action de 0,100 g de triphénylphosphine sur 0,06 g de photooxyde 43a dissous dans l'éther conduit après chromatographie à 0,05g (70%) du diol 51a, solvaté à l'éther isopropylique (solvant de cristallisation) à raison d'une molécule d'éther isopropylique pour deux molécules de diol.

I.R. ($CCl_4$) : Deux bandes d'OH associés à 3540 et 3580 $cm^{-1}$, pas de bandes carbonyles.

RMN (DMSO $D_6$) : (du solvate au cyclohexane)

- 1s ($CH_3$) à 1,2 ppm comptant pour 3 protons
- 1s (OH) à 5 ppm et 1s (OH) à 6,8 ppm comptant chacun pour un proton et échangeables à $D_2O$.
- 1s ($C_6H_{12}$) à 1,4 ppm comptant pour 6 protons

b) Oxydation du diol 51a

0,012 g du diol 51a (solvaté au cyclohexane) sont traités par l'acide periodique dans le THF. La chromatographie sur couche mince de la solution permet d'isoler 0,006 g de la lactone 44a (94%) et 0,003 g de benzophénone (90%).

c) Réduction du peroxyde 43b (R=H)

0,040g de peroxyde 43b et 0,1 g de thio urée sont dissous dans le mélange benzène-méthanol (1-1). La solution limpide au départ devient opaline (précipité de soufre colloïdal). L'analyse chromatographique sur couche mince de silice montre que ne s'est formé qu'un seul composé, élué à la même hauteur que le diol 51a et élué en dessous de l'alcool furannique 9. La chromatographie préparative de la solution permet d'isoler 0,03g (77%) de cristaux incolores identifiés à l'alcool furannique 9.

2°) Décomposition thermique des peroxydes 43.

a) 0,010 g de photooxyde 43a sont chauffés dans un petit tube de verre à l'aide d'un courant d'air chaud ($\simeq$ 140°C). La décomposition se fait soudainement, violemment, avec émission d'une lueur bleue. La chromatographie sur couche mince de silice de la résine résultante permet d'isoler 0,0055 g de lactone 44a (84%) et 0,0035 g de benzophénone (86%).

b) Le chauffage de 43b (R=H) dans les mêmes conditions conduit après chromatographie à 83% de lactone 44b et 91% de benzophénone.

c) La décomposition thermique de 43a a été effectuée dans le xylène à 110°C dans la cuve d'un spectrofluorimètre Jobin et Yvon type Béarn. L'émission de lumière qui accompagne cette décomposition s'est révélée trop faible pour pouvoir être enregistrée. Cependant, si on ajoute à la solution xylénique chaude de 43a du diphénylisobenzofuranne la luminescence devient beaucoup plus intense, son spectre peut être enregistré et identifié au spectre de fluorescence du diphénylisobenzofuranne (maximum à 482 nm).

d) Stabilité des photooxydes 43

Les pastilles de KBr ayant servi à l'enregistrement du spectre d'absorption I.R. des peroxydes 43 sont placées dans une étuve à 38°C et les spectres I.R. de ces pastilles sont enregistrés à intervalles réguliers. La croissance des bandes carbonyles des lactones 44 et de la benzophénone, formées par chauffage des peroxydes 43, est mesurée afin d'évaluer la proportion de peroxyde 43 décomposé.

Par cette méthode, on peut évaluer qu'à 38°C la demi durée de vie de 43a ($R=CH_3$) est de 4 jours et celle de 43b (R=H) de 24 heures.

Les sources lumineuses employées sont des arcs mercure haute pression SP 500 Philips.

Les points de fusion instantanée ont été déterminés au bloc chauffant de Kofler ou de Maquenne.

Les spectres I.R. des différents composés, en suspension dans KBr ou $CCl_4$, ont été enregistrés avec des spectrographes Perkin-Elmer modèle 257 et modèle 221.

Les spectres d'absorption U.V.-visible ont été enregistrés avec un spectrographe Cary modèle 11.

Les spectres de RMN ont été réalisés avec des spectrographes Varian A 60 et T 60 ou Varian HA 100 , en solution dans $CDCl_3$ ou $C_6D_6$ ou $CD_3$-SO-$CD_3$, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les spectres de luminescence ont été renregistrés à l'aide d'un appareil Jobin et Yvon.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse de la Société Roussel-Uclaf ou au laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S., que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.

## Références Bibliographiques


1. D.R. KEARNS, J.A.C.S., 91, p.6554 (1969)
2. J.J. BASSELIER, C.R. Acad. Sc. Paris, 258, p.2851 (1964)
3. J. AUBRY , Thèse Ingénieur-Docteur, Paris (1959)
4. a) R. PUTTER et W. DILTHEY, J. Prakt.Chem., 149, p.183 (1937).
   b) P. YATES et G.H. STOUT, J. Org. Chem., 76, p.5110 (1964).
5. H.E. FRENCH et D.R. SMITH, J. Org. Chem., 67, p.1949 (1945)
6. C.S. FOOTE et G.O. SCHENCK, Tetrahedron, 23, p.2583 (1967)
7. Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J.J. BASSELIER, C.R. Acad. Sc. Paris, 244, p.2209, (1957).
8. DUFRAISSE, G. RIO, et J.J. BASSELIER, C.R. Acad. Sc. Paris,246 p.1640 (1958)
9. G. RIO, et G. SANZ, Bull. Soc.Chim. France, p.3775 (1966)
10. J.J. BASSELIER et J.C. CHERTON, C.R. Acad. Sc. Paris, 299, p.1412, (1969)
11. N.A. MILAS et D.M. SURGENOR, J.A.C.S., 68, p.643 (1946)
12. J.W. BRATENBACK et A. KASTEL Monatsh, 85, p.676 (1954).
13. C. WALLING, Free Radicals in solution, Wiley, p.467, (1957)
    P. De MAYO, C. WALLING, Molecular Rearrangements, 1, Interscience, N.Y. p. 409 (1963).
14. M. MOUSSERON-CANET, J.P. DALLE et J.C. MARIE, Bull. Soc.Chim.Fr., 4, p.1561 (1968).
15. S. SOUTHERN et W.A. WATERS, J. Chem. Soc., p.4340 (1960).
16. J. RIGAUDY, C. DELETANG, D. SPARFEL et NGUYEN KIM CUONG, C.R. Acad. Paris, 267, p.1714, (1968).

J.E. BALDWIN, H.H. BASSON et H. KRAUSS Jr, Chem. Commun. p.984, (1968).

17. C. DUFRAISSE, G. RIO, A. RANJON, C.R.Acad. Sc. Pajris, 265, p.310 (1967).
18. H.H. WASSERMAN, K. STILLER et M.B. FLOYD, Tetrahedron Letters, 29, p.3277 (1968).
19. J.J. BASSELIER, C.R. Acad. Sc.Paris, 248, p.700 (1959)
20. J. RIGAUDY, Journal Officiel de l'Union de Chimie pure et appliquée, 16, p.169 (1968).
21. C.T. MORTIMER, Reaction heats and bond strenghts, Pergamon Press, p.72 (1962).
22. D.R. KEARNS et A.U. KHAN, Phochemistry and Photobiology, 10, p.193, (1969).
23. R.C. COOKSON, Quart. Rev. 22, p.432, (1968).
24. C.T. MORTIMER, Reaction heats and bond strenghts, Pergamon Press, p.48 (1962).
25. H.H. WASSERMAN et A. LIBERLESS, J.A.C.S., 82, p.2086 (1960)
26. A. RANJON, C.R. Acad. Sc.Paris, 267, p.1822 (1968).
27. G.O. SCHENCK et D.E. DUNLAP, Angew. Chemie, 68, p.248 (1956).
28. W.H. RICHARDSON et V. HODGE, J.Org. Chem., 35, p.1216 (1970).
29 F. Mac CAPRA et R.A. HAHN, Chem. Commun., p.442, (1969).
30. R.S. ATKINSON, Chem. Commun. p.177 (1970).
31. C.S. FOOTE et J. WEI-PING-LING, Tetrahedron Letters, 29, p. 3267 (1968).
32. R. HIGGINS, C. FOOTE, H. CHERY, Oxidation of Organic Compounds - III. Advances in Chemistry Series 77 , American Chemical Society, Washington D.C. (1968).
33. N.A. MILAS, P. DAVIS, et J.T. NOLAN, J.A.C.S., 77, p. 2536, (1955).

34. W. DILTHEY et R. PUTTER, J. Prakt. Chem., 150, p. 40 (1938).

35. C. DUFRAISSE, G. RIO, A. RANJON, C. R. Acad. Sc. Paris, 253, p. 2441 (1961).

36. D. W. BOYKIN Jr. et R. E. LUTZ, J. A. C. S., 84, p. 5046 (1964).

37. R. O. KHAN, Organic Photochemistry, Mc Graw Hill, p. 146 (1966).

38. W. FENICAL, D. R. KEARNS, P. RADDLICK, J. A. C. S., 91, p. 7771 (1969).

39. F. Mac CAPRA, Chem. Commun. p. 155 (1968)

40. N. SUJIYAMA, H. YAMAMOTO, Y. OMOTE et M. AKUTAGAWA, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, p. 1917 (1968).

41. G. W. LUNDEEN et A. H. ADELMAN, J. A. C. S., p. 3914 (1970).

42. W. H. RICHARDSON, J. W. PETERS et W. P. KONOPKA, Tetrahedron Letters, 45, p. 5531, (1966).

43. K. R. KOPECKY et C. MUMFORD, Canad. Journal of Chemistry, 47, p. 709 (1969).

44. L. J. BOLLYKY, J. A. C. S., 92, p. 3230 (1970)

45. W. H. RICHARDSON et V. HODGE, Tetrahedron Letters, p. 2271 (1970).

46. H. E. O'NEAL et W. H. RICHARDSON, J. A. C. S., 92, p. 6553 (1970).

47. S. MAZUR et C. FOOTE, J. A. C. S., 92, p. 3225, (May 20, 1970).

48. P. D. BARTLETT, A. P. SCHAAP, J. A. C. S., 92, p. 3223 (May, 20, 1970)

49. J. J. BASSELIER et J. P. LE ROUX, C. R. Acad. Sc. Paris 270, p. 1366 (20 Avril 1970).

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V^e

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

*Bureau des Enseignements du 3^e Cycle*

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

# PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : LE ROUX

Prénoms : Jean-Pierre

Né (e) le 11 Mai 1944 à Paris Dép^t Seine

## SUJETS

1ère THESE : "Photooxydation:endoperoxydes 1,4 et endoperoxydes 1,2.

2e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 22 Décembre 1971

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DES SCIENCES

Sc.3^e c. 65-16